Postverlagsort Dresden

AND 109 OKTOBER 1944 HEFT 1

KOLLOID ZEITSCHRIFT

PERIODICAL

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft**,

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Unter besonderer Mitwirkung von

A. v. BUZÁGH BUDAPEST · **L. EBERT** WIEN · **G. F. HÜTTIG** PRAG · **E. MANEGOLD** DRESDEN · **G. SCHEIBE** MÜNCHEN

nach 36jähriger Leitung durch

WOLFGANG OSTWALD †
(1907—1943)

herausgegeben von

H. ERBRING MÜNCHEN · **F. HORST MÜLLER** LEIPZIG · **W. SCHEELE** WUPPERTAL/HANNOVER

REFERATENTEIL: **R. E. LIESEGANG**, FRANKFURT; PATENTTEIL: **J. REITSTÖTTER**, BERLIN

INHALT

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule, Prag.

Hüttig, G. F., und Olga Cada (Prag), Über die thermische Zersetzung von Alkoholdämpfen, welche von Aluminiumoxydhydraten verschiedener Vorbehandlung katalysiert wird. — Ein Beitrag zu dem „Weichensteller-Effekt" (mit 3 Abb.) . . . 1

Aus dem Institut für Zelluloseforschung Glanzstoff-AKU-HKI, Utrecht (Holland).

Hermans, P. H., und D. Vermaas (Utrecht, Holland), Über die Eindringungsgeschwindigkeit von Wasser und Glyzerin in Zellulosefäden (mit 5 Abb.) 5

Aus dem Institut für Zelluloseforschung Glanzstoff-AKU-HKI, Utrecht (Holland).

Hermans, P. H., J. J. Hermans und D. Vermaas (Utrecht, Holland), Über Dichte und Lichtbrechungsvermögen von Zellulosefasern (mit 2 Abb.) 9

Aus den Instituten für Kolloid- und Bäderforschung, Bad Homburg v. d. H.

Liesegang, R. E. (Bad Homburg v. d. H.), Kapillarerscheinungen mit Säurefuchsin (mit 3 Abb. auf 1 Tafel) 16

Aus den Instituten für Kolloid- und Bäderforschung, Bad Homburg v. d. H.

Liesegang, R. E. (Bad Homburg v. d. H.), Kobaltchromat-Bänderung (mit 4 Abb. auf 1 Tafel) 19

Aus dem Vierjahresplan-Institut für Spektralanalyse und aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München (Vorstand: Prof. G. Scheibe).

Hoppe, W. (München), Beziehungen zwischen Struktur und Lichtabsorption der reversiblen Polymerisate aus der Pseudoisozyaninreihe (mit 3 Abb.) 21

Aus dem Vierjahresplan-Institut für Spektralanalyse und aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München (Vorstand: Prof. G. Scheibe).

Hoppe, W. (München), Röntgenuntersuchungen zur Struktur der reversiblen Polymerisate aus der Pseudoisozyaninreihe (mit 8 Abb.) 27

Aus dem Chemischen Laboratorium Henschel & Sohn, Kassel.

Fuchshuber, H. (Kassel), Anorganische „Tierformen" (mit 4 Abb.) 37

Fortsetzung umstehend

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Kolloid-Z.

9B 549
K92

Schulz, G. V. (Rostock), Bemerkungen zur Arbeit von Wo. Ostwald: „Über die Formen der Funktion zwischen Viskosität und Teilchengröße, insbesondere in Lösungen eukolloider Stoffe" (mit 2 Abb.) . 39

Skaupy, Fr. (Berlin-Lichterfelde), Die Frühzeit der Metallkeramik (Pulvermetallurgie). Ergänzende Bemerkung zu dem zitierten Aufsatz im Heft über Pulverdispersoide . 41

Referate:

III. Kolloidforschung 43
IV. Methoden, Apparate und Analyse. . 43
V. Kosmische Physik, Mineralogie und Agrikulturchemie. 44
VI. Biochemie und Medizin. 45
VII. Technische Kolloidforschung 47

Bücherbesprechungen:

Sieber, R., Die chemisch-technischen Untersuchungsmethoden in der Zellstoff- und Papierindustrie . . 49
Krannich, W., Kunststoffe im technischen Korrosionsschutz. Handbuch für Vinidur und Oppanol . . . 50
Langenbeck, W., Lehrbuch der organischen Chemie. 5., verbesserte und ergänzte Auflage 50
Sirk, H., Mathematik für Naturwissenschaftler und Chemiker. Eine Einführung in die Anwendungen der höheren Mathematik. 4., verbesserte Auflage 51

Patent-Teil

Waeser, Br. (Strausberg bei Berlin), Die Patentlage auf dem Metallpulvergebiet . 52

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Schiebold, E., Beitrag zur Struktur der Zellulose, II. und III.
Pohlmann, R., und C. Wolpers, Über das Verhalten histologischer Suspensionen im Ultraschallfeld.
Kubelka, P., und R. Prokscha, Einige Beobachtungen über die Unterkühlung von Wasser in Kieselsäuregel.
Kubelka, P., und R. Prokscha, Eine neue Methode zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Kristallen.
Procopiu, St., Die longitudinale Depolarisation des Lichtes durch kristalline Flüssigkeiten und durch die weichen Kristalle in Abhängigkeit von der Temperatur.
Procopiu, St., Longitudinale Depolarisation durch eine Stärke-Suspension.
Meyer, K. A. G., Einige Bemerkungen zur Viskosität von aerokolloiden Systemen und des Überganges zu den Pulverdispersoiden.
Hermans, P. H., J. J. Hermans und D. Vermaas, Studium im System Zellulose—Wasser, III.
Brill, R., Über die zwischenmolekulare Bindung bei Polyamiden.
Dobrowsky, A., Über die Diffusion der durch Elektrolyse entstandenen Massen, IV.
Peterlin, A., M. Samec und S. Detoni, Versuche zum Nachweis der Strömungsdoppelbrechung von Stärkesubstanzen. (Studien über Pflanzenkolloide.)
Breitenbach, J. W., Zur Kenntnis der Polymerisation des Styrols im emulgierten Zustand.
v. Eichborn, J.-L., Zum gegenseitigen Haften räumlich nicht mischbarer Stoffe, II.
Schwab, G.-M., und E. Schwab, Gibt es gekoppelte Gas-Festkörper-Katalysen?
Ruess, G., Zur Objekterwärmung im Siemens-Elektronenübermikroskop.
Lepeschkin, W. W., Molekulargewichtsbestimmung hochmolekularer Substanzen nach der Methode der longitudinalen Streuung in trüben Medien.

Die „Kolloid-Zeitschrift" erscheint monatlich. Jedes Heft ist z. Z. 3½—4 Bogen stark. 3 Hefte bilden einen Band. **Preis des Bandes RM 18.—.** Im Jahre erscheinen 4 Bände. — Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die „Kolloid-Zeitschrift" zum **Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung.** — Die „Kolloid-Zeitschrift" ist durch alle Buchhandlungen, Postanstalten des In- und Auslandes, sowie direkt vom Verlag zu beziehen.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. direkt an den **Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32,** erbeten.

Zahlungen für den Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, können auf nachstehende Konten geleistet werden: Bankkonten: Allgemeine Deutsche Creditanstalt, Dresden, Depositenkasse B — Reichsbank-Girokonto Dresden Nr. 7245 — Rumänische Kreditbank, Bukarest — Deutsche Bank, Filiale Istanbul. — Postscheckkonten: Dresden 17417, Belgrad 68151, Budapest 13175, Prag 500770, Zürich VIII 25401.

Manuskripte werden von den Herausgebern sowie von den Herren des „Beirates" unter folgenden Anschriften entgegengenommen:

Prof. Dr. H. Erbring, München 13, Franz-Joseph-Str. 31; Dozent Dr. F. Horst Müller, Mölkau bei Leipzig, Julius-Schreck-Str. 32; Reg.-Rat Dozent Dr. W. Scheele, Wuppertal/Barmen, Christbusch 25.

Prof. Dr. A. v. Buzágh, Budapest (Ungarn), Eszterházystr. 11; Prof. Dr. L. Ebert, Wien IX/71, Währinger Str. 42; Prof. Dr. G. F. Hüttig, Prag II, Berggasse 3; Prof. Dr. E. Manegold, Dresden-A. 24, Langemarckstr. 66b; Prof. Dr. G. Scheibe, München, Walther-v.-Dyck-Platz 1.

Geschäftsführender Schriftleiter: **Dozent Dr. F. Horst Müller, Mölkau bei Leipzig, Julius-Schreck-Str. 32.**

Autoren von Originalarbeiten erhalten bis zu 75 Sonderdrucke kostenlos. Weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

Die Schriftleitung bittet um Verständnis dafür, daß zukünftig bei allen für die Kolloid-Zeitschrift eingesandten Beiträgen besonders strenge Auswahl getroffen und besonderer Nachdruck auf größtmögliche Kürze gelegt werden muß. Knappe Zusammenfassungen am Schlusse der Arbeiten sind nach wie vor notwendig.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften

109. Band Oktober 1944 Heft 1

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule, Prag.

Über die thermische Zersetzung von Alkoholdämpfen, welche von Aluminiumoxydhydraten verschiedener Vorbehandlung katalysiert wird. — Ein Beitrag zu dem „Weichensteller-Effekt".

Von Gustav F. Hüttig und Olga Cada (Prag).

(Eingegangen am 18. Juli 1944)

In der katalytischen Chemie gilt die Regel, daß dasjenige dampfförmige Substrat, welches bei der Entstehung eines Katalysators anwesend ist, auch dessen katalytische Wirksamkeit gegenüber dem gleichen Substrat selektiv begünstigt. Da eine solche Anwesenheit eines Dampfes oder Gases die Wirkung des Katalysators gegenüber einer bestimmten Reaktionsart und Reaktionsrichtung steigert und so gewissermaßen die „Weiche auf einen bestimmten Reaktionsablauf einstellt", wird diese Erscheinung als „Weichensteller-Effekt" bezeichnet[1]). So werden denn auch bei den im technischen Maßstab ausgeführten Katalysen häufig nicht die fertigen Katalysatoren, sondern die Ausgangsstoffe, aus denen sie sich erst bilden, dem zu katalysierenden Substrat zugeführt, so z. B. Fe_2O_3 statt Fe bei der NH_3-Synthese. Aber auch dort, wo die Veränderungen des Katalysators innerhalb des Substrates weniger handgreiflich sind, werden sie sich angesichts der großen Empfindlichkeit der katalytischen Fähigkeiten doch so auswirken können, daß es erst eine Zeit braucht, bevor der Katalysator seine maximale selektive Wirkung erreicht hat, also auf die zu katalysierende Reaktion „eingefahren" ist. Vielfach ist es auch als günstig erkannt worden, die Entstehung des Katalysators bei der gleichen Temperatur, bei welcher dieser nachher seine katalytische Wirkung entfaltet, vorzunehmen. Eine besonders starke Steigerung der selektiven katalytischen Fähigkeiten scheint dann erreichbar zu sein, wenn man den Katalysator aus einem Stoff entstehen läßt, der bei dem Erhitzen solche gasförmige Bestandteile abgibt, wie sie in dem katalysierten Substrat enthalten sind.

Derartige Verhalten sind in dem Schrifttum mehrfach beschrieben. Hüttig, Kostelitz und Fehér[2]) fanden, daß die katalytische Wirksamkeit eines im Methanoldampfstrom durch thermische Zersetzung von basischem Zinkkarbonat hergestellten Zinkoxyds gegenüber dem Methanolzerfall erheblich größer ist (z. B. umgesetzte Methanolmenge 20 Proz.), als die eines in gleicher Weise, jedoch an der Luft hergestellten Zinkoxyds (umgesetzte Methanolmenge 12 Proz.). E. Müller und Mitarbeiter[3]) stellten fest, daß die Wirksamkeit eines Platinmetalls gegenüber der Zersetzung von Ameisensäure in Wasserstoff und Kohlendioxyd um ein Vielfaches größer ist, wenn der Katalysator in Gegenwart von Ameisensäure (Reduktion aus einer Verbindung) entsteht, als wenn das in anderer Weise entstandene fertige Metall als Katalysator verwendet wird. Senderens und Aboulenc[4]) haben gefunden, daß ein Nickel, mit dem viele Monate lang Phenol hydriert worden war, die Fähigkeit verloren hatte, die Hydrierung des Kresols zu katalysieren, obgleich die katalytische Wirkung gegenüber Phenol unverändert blieb. Bouveault[5]) beobachtete bei der Hydrierung von Alkoholen, daß das hierbei als Katalysator in bezug auf einen Alkohol benützte Kupfer oft seine katalytische Wirkung in bezug auf einen anderen Alkohol verliert. Kagan, Sobolew, Lubarsky und Klimenkow[6]) wählen als Richtlinien bei der Auswahl der Katalysatoren für die Azeton-Synthese aus Äthanol die Reaktionen des thermischen Zerfalles von Azetaten verschiedener Metalle; da man beispielsweise bei der Zersetzung von Kupferazetat

[1]) Eine zusammenfassende Darstellung dieses Effektes ist gegeben in dem Beitrag von G. F. Hüttig in dem von G.-M. Schwab herausgegebenen Handbuch der Katalyse, Band VI (Wien 1943), 562f.

[2]) O. Kostelitz und G. F. Hüttig, Z. Elektrochem. angew. phys. Chem. **39**, 362, 366 (1933); Chem. Zbl. **1933** II, 656; G. F. Hüttig, O. Kostelitz, I. Fehér, Z. anorg. allg. Chem. **198**, 206, 214 (1931); Chem. Zbl. **1931** II, 1812.

[3]) E. Müller und K. Schwabe, Z. Elektrochem. angew. phys. Chem. **35**, 165 (1929) und die daselbst zitierte frühere Literatur; Chem. Zbl. **1929** II, 2.

[4]) Senderens und Aboulenc, Bull. Soc. chim. (4) **11**, 644 (1912).

[5]) Bouveault, Bull. Soc. chim. (4) **3**, 122 (1908). Vgl. auch den Beitrag von G. Roberti und G. Sartori in dem von G.-M. Schwab herausgegebenen Handbuch der Katalyse, Band VI (Wien 1943), 228.

[6]) M. J. Kagan, J. A. Sobolew und G. D. Lubarsky, Ber. Dtsch. chem. Ges. **68**, 1140 (1935); Chem. Zbl. **1935** II, 1689; M. J. Kagan, W. S. Klimenkow, Chem. J. Ser. W., J. physik. Chem. **3**, 244 (1932); Chem. Zbl. **1933** II, 1636.

Republication to complete this periodical formerly reproduced and distributed in the public interest by United States Office of Alien Property Custodian. Lithoprinted by EDWARDS BROTHERS, INC., Ann Arbor, Michigan, U.S.A. The quality of this reprint is determined by the printing and paper in the original copy used. Published by J. W. EDWARDS, PUBLISHER, for Foreign Periodicals, Inc., Ann Arbor, Michigan, U.S.A.

überhaupt kein Azeton, sondern nur freie Essigsäure erhält, ist ein aus Kupferazetat hergestelltes Kupfer auch kein Katalysator für die Azeton-Synthese. Kusminych und Turchon[7]) weisen auf die günstigen katalytischen Eigenschaften eines durch Abrösten von Pyrit entstandenen Eisenoxyds in bezug auf die SO_2-Oxydation hin. Von der Wirkung bestimmter gasförmiger oder flüssiger Zusätze, die während der Bildung des Katalysators vorhanden sind, macht die Patentliteratur im Sinne des Weichensteller-Effektes vielfach Gebrauch, so Durrans und Sully[8]) durch Zusatz von Mineralöl bei der Herstellung von Hydrierungskatalysatoren.

Alle die angeführten Ergebnisse sind gelegentliche Beobachtungen, welche kaum jemals zwecks einer systematischen Prüfung des als Weichensteller-Effekt bezeichneten Tatbestandes angestellt wurden. Dies ist jedoch bei den nachfolgend mitgeteilten Ergebnissen der Fall. Wir haben das Ausmaß der chemischen Umsetzungen von Methanol- bzw. Äthanoldampf an Katalysatoren untersucht, welche aus teilweise hydratisiertem Aluminiumoxyd verschiedener Vorgeschichte bestanden. Das Ausgangsprodukt zur Herstellung aller Katalysatoren war ein uns in dankenswerter Weise von den Vereinigten Aluminium-Werken Lautawerk zur Verfügung gestelltes Aluminiumoxydhydrat, dessen Analyse die Zusammensetzung $Al_2O_3 \cdot 2{,}5\ H_2O$ ergab und dessen von K. Sedlatschek aufgenommenes Röntgenogramm die Interferenzlinien des Hydrargillits zeigte. Von diesem Ausgangsprodukt wurden für jeden Versuch immer 15 g in das aus Jenaer Geräteglas hergestellte Katalysatorrohr auf eine in seiner Mitte eingeschmolzene Glasfritte (G_1-Durchmesser = 1,8 cm) eingewogen. Das mit der Einwaage beschickte Glasrohr wurde vertikal in einen Heraeusofen eingesetzt und dieser auf 300° angeheizt, welche Temperatur etwa nach 4 Stunden erreicht war. Von dem Beginn der Anheizzeit an wurde durch das Katalysatorrohr der Dampfstrom irgendeines Alkohols (CH_3OH oder C_2H_5OH oder C_3H_7OH oder C_4H_9OH) durchgeleitet[9]), und zwar betrug die Strömungsgeschwindigkeit hier wie auch bei dem Katalysenversuch immer 0,3 Mole Alkohol/Stunde. Das CH_3OH und n-C_3H_7OH waren Merck-Präparate pro analysi, das C_4H_9OH war ein Erzeugnis der Firma Dr. Th. Schuchardt, Görlitz, das C_2H_5OH ein reiner 96proz. Alkohol. Einem üblichen Sprachgebrauch der technischen Katalyse folgend, bezeichnen wir denjenigen Alkohol, der während der Anheizungsperiode anwesend war, als denjenigen Dampf, in dessen Anwesenheit der Katalysator „eingefahren" wurde. Von dem Beginn der 5. Stunde ab rechnen wir den eigentlichen katalytischen Versuch. Falls der zu dem Einfahren verwendete Alkohol nicht auch das Substrat bei der katalytischen Untersuchung sein sollte, so wurde von diesem Zeitpunkt an an seiner Stelle der als Substrat gewählte Alkoholdampf (CH_3OH oder C_2H_5OH) durchgeleitet. Die aus einem Katalysatorofen abziehenden Dämpfe wurden mit Hilfe von fester Kohlensäure oder Eis kondensiert und nach je 2 Stunden wurde die in dem Kondensat unverändert enthaltene CH_3OH- bzw. C_2H_5OH-Menge analytisch bestimmt. Aus diesem Werte sowie aus der bekannten, in der gleichen Zeit dem Katalysator zugeführten CH_3OH- bzw. C_2H_5OH-Menge konnte die Anzahl Proz. = x des nach irgendeiner Richtung chemisch umgewandelten Alkohols ermittelt werden. Der Gehalt des Kondensats an noch unverändertem CH_3OH bzw. C_2H_5OH erfolgte nach der Methode von Wimmer[10]); diese Methode beruht darauf, daß man den Alkohol mit einem Überschuß an Ameisensäure verestert, den gebildeten Ester durch Abdestillieren fortwährend entfernt und durch Auffangen in gemessener Normallauge, in der augenblicklich Verseifung eintritt, bestimmt. Nach Beendigung eines jeden katalytischen Versuches, das war also meist nach Ablauf der 12. Stunde, wurde der in dem Katalysator verbliebene Wassergehalt bestimmt. Er entspricht einer Zusammensetzung Al_2O_3 0,98 Mol bis 1,69 Mol H_2O und zeigte die Röntgeninterferenzen des Hydrargillits.

Ein besonderes Augenmerk wurde der Frage nach der Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse gewidmet. Die Ergebnisse zweier oder mehrerer Versuchsreihen mit gleichen Vorbedingungen zeigten fast immer beste Übereinstimmung. Die Mehrzahl der nachfolgend aufgenommenen Kurven ist durch Mittelung von wenig auseinanderliegenden einzelnen Werten entstanden. Die Ergebnisse selbst sind in den Fig. 1, 2 und 3 wiedergegeben.

Als Abszisse ist in allen drei Figuren die Zeit der Beobachtung in Stunden aufgetragen, wobei der Beginn der Anheizung als Nullpunkt der

[7]) J. N. Kusminych und E. J. Turchon, J. chim. Ind. **1934**, Nr. 6, 27; Chem. Zbl. **1935** I, 3967.

[8]) Th. H. Durrans und B. Th. D. Sully, Franz. P. 822222 vom 25. 5. 1937; Chem. Zbl. **1938** I, 4361. Bezüglich der allgemeinen Auswirkung, welche ein bei der Bildung eines Katalysators anwesendes Fremdgas auf dessen katalytische Eigenschaften hat, vgl. u. a. L. S. Altman und A. W. Frost, Chemie fester Brennstoffe **8**, 490 (1937); Chem. Zbl. **1938** I, 1173 und B. W. Bradford, J. chem. Soc. (London) **1934**, 1276; Chem. Zbl. **1935** II, 8.

[9]) Über die Vorgänge bei der Dehydration von Isopropylalkohol an γ-Al_2O_3 siehe R. Fricke und G. Wessing, Z. Elektrochem. **49**, 274 (1943); Chem. Zbl. **1944** I, 633.

[10]) Wimmer, Z. anorg. allg. Chem. **38**, 721 (1925).

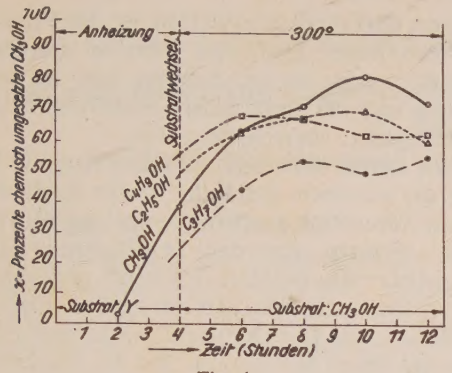


Fig. 1

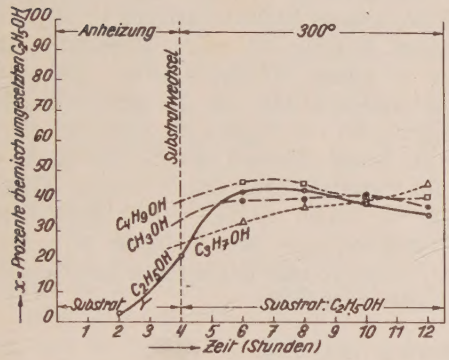


Fig. 2

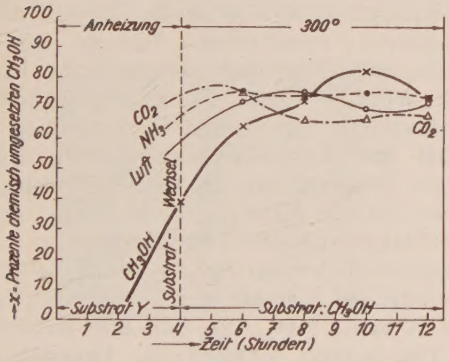


Fig. 3

Zählung gewählt ist. Auf den Ordinatenachsen sind die Prozente des chemisch umgesetzten Alkohols (= x) als Maß für die Wirksamkeit des Katalysators aufgetragen. Innerhalb des Raumes, der die ersten 4 Stunden umfaßt (Anheizperiode), ist zu jeder Kurve der Alkoholdampf, mit welchem das Einfahren (chemische Entwässern) des Katalysators vorgenommen wurde, vermerkt. Die Fig. 1 und 3 beziehen sich auf Versuche, bei welchen das Substrat CH_3OH war, bei den in der Fig. 2 dargestellten Versuchsergebnissen war das Substrat C_2H_5OH. In der Fig. 3 sind Versuche dargestellt, bei welchen das Einfahren mit Luft, bzw. NH_3, bzw. CO_2 erfolgte; für Vergleichszwecke ist in dieser Figur die mit CH_3OH eingefahrene Versuchsreihe noch einmal dargestellt.

Da die Analyse des Kondensates im allgemeinen erst nach Ablauf der 6. Stunde einsetzte (in den ersten 4 Stunden erfolgte die Anheizung des Ofens), so muß sich der Vergleich unserer Ergebnisse auf die Zeit von dem Ende der 6. bis zum Ende der 12. Stunde beschränken. Der Fig. 1 entnehmen wir, daß in dieser Zeit die chemische Umsetzung des CH_3OH bei weitem am wirksamsten durch den mit CH_3OH-Dampf eingefahrenen Katalysator katalysiert wurde. Die Wirkung dieses Katalysators erreicht nach 10 Stunden ihr Maximum, indem zu dieser Zeit 82 Proz. des zugeführten CH_3OH-Dampfes chemisch umgesetzt werden. Die Wirkungen der mit Fremddämpfen eingefahrenen Katalysatoren sind (etwa abgesehen von einer geringfügigen und kurzfristigen Überhöhung durch den mit C_4H_9OH eingefahrenen Katalysator) durchwegs geringer. Ordnen wir die Katalysatoren nach fallender Wirkung, wobei diese durch den Gesamtumsatz vom Ende der 6. bis Ende der 12. Stunde definiert sein soll, so zeigt die nächst beste Wirkung der mit C_2H_5OH eingefahrene Katalysator, dem sich dann derjenige mit C_4H_9OH anschließt und schließlich in weitem Abstand der mit C_3H_7OH eingefahrene folgt.

Der Fig. 3 entnimmt man bei einer der vorigen gleichen Bewertungsart, daß die katalytische Wirkung des mit CH_3OH eingefahrenen Katalysators gegenüber der CH_3OH-Umsetzung auch günstiger ist als diejenige der mit NH_3 bzw. Luft bzw. CO_2 eingefahrenen Katalysatoren. Allerdings ist die Wirkung des NH_3-Katalysators nur wenig geringer als des CH_3OH-Katalysators, wohingegen mit dem CO_2-Katalysator nennenswert schlechtere Ergebnisse gezeitigt werden.

Aus der Fig. 2 ersieht man, daß die katalytische Wirkung des mit C_2H_5OH eingefahrenen Katalysators gegenüber der C_2H_5OH-Umsetzung größer ist als diejenige des mit CH_3OH bzw. C_3H_7OH eingefahrenen Katalysators. Hier wiederholt sich die Beobachtung, welche auch an den mit CH_3OH als Substrat ausgeführten Versuchen gemacht wurde, daß das Einfahren mit C_3H_7OH zu den schlechtesten katalytischen Eigenschaften führt. Auffallend und von dem Weichenstellerprinzip nicht vorausgesehen ist es, daß gegenüber der C_2H_5OH-Umsetzung der mit C_4H_9OH eingefahrene Katalysator klein wenig günstigere Werte als der mit C_2H_5OH eingefahrene Katalysator liefert.

Die großen Unterschiede, welche die Katalysatoren je nach dem bei ihrer Entstehung anwesenden Fremdgas in den ersten Stunden (das ist nach unserer Zählung etwa die 6. bis

10. Stunde) aufweisen, folgt im weiteren Verlauf ihrer katalytischen Betätigung eine Angleichung (Fig. 1), allenfalls bis zum vollständigen Verschwinden der Unterschiede (Fig. 3), ja selbst die Möglichkeit einer späteren anderen Reihung ist nicht von der Hand zu weisen (Fig. 2).

Die Gesamtheit der Ergebnisse kann als weitere Stütze für die regelhafte Gültigkeit des Weichensteller-Effektes gewertet werden. Als Erklärung für dieses Phänomen bietet sich die folgende modellmäßige Überlegung an: Wenn ein fester Stoff (beispielsweise unter Abgabe von chemisch gebundenem Wasser an die Gasphase) in einen anderen festen Stoff übergeht, so bedeutet dies die Umwandlung eines Kristallgitters in ein anderes. Dies kann ein langer Weg mit zahlreichen, allenfalls auch recht langlebigen Zwischenzuständen sein. In vielen Fällen ist der Nachweis erbracht worden, daß zunächst ein Einsturz des alten Gitters und damit ein Übergang in einen amorphen Zustand erfolgt (z. B. Kaolin→Meta-Kaolin), aus welchem Zustand erst auf einem kontinuierlichen Wege der Aufbau des neuen Kristallgitters stattfindet[11]). Aber auch bei weniger durchgreifenden Umwandlungen innerhalb des festen Zustandes, ja selbst bei den nur die Oberfläche betreffenden subtileren Vorgängen ist mit der Möglichkeit eines Weges über Zwischenzustände zu rechnen. — Vollziehen sich nun solche Umwandlungen innerhalb irgendeines Fremdgases, so wird dies zu einem mehr oder minder großen Teil an den Oberflächen des festen Stoffes sorbiert. Es ist verständlich, daß nicht alle Zwischenzustände für eine Adsorption gleich günstig sind. Ein Maximum der Adsorption wird dort eintreten, wo die individuelle räumliche und kraftmäßige Anpassung der Moleküle des Sorbens und des Sorptivs hierfür die günstigsten Bedingungen liefert. Je intensiver und umfangreicher aber eine Adsorption an einem festen Zwischenzustand ist, desto mehr wird dieser Zustand stabilisiert. So darf also von der Gegenwart eines Fremdgases bei Vorgängen innerhalb fester Phasen erwartet werden, daß sie die Lebensdauer derjenigen Zwischenzustände verlängern, an welche sie besonders intensiv und in größeren Mengen adsorbiert werden. Da aber die Adsorption des Substrates eine Vorbedingung für seine katalytische Umwandlung ist, so darf auch dem Zustand mit einer maximalen Adsorption eine maximale katalytische Wirkung gegenüber dem betreffenden Sorptiv zugeordnet werden. Andererseits sind Weichensteller-Phänome unter anderem dort nicht zu erwarten, wo das Fremdgas mit dem festen Stoff erst dann in Berührung kommt, wenn dieser bereits den Zwischenzustand mit der maximalen selektiven Adsorptionsfähigkeit überschritten hat.

Wir haben seinerzeit die stabilisierende Wirkung der an einem instabilen festen Zustand erfolgten Adsorption aus dem allgemeinen W. Biltzschen „Prinzip von der Stabilisierung durch energieliefernde Zusatzreaktionen" abgeleitet[12]). Wir ergänzen die Schrifttumsangaben durch die inzwischen von Težak[13]) veröffentlichten Ergebnisse, aus denen hervorgeht, daß die Wachstumsgeschwindigkeit der Teilchen eines Niederschlages durch bestimmte Konzentrationen in der darüber stehenden Lösung zu einem Maximum, durch andere zu einem Minimum wird. Im weiteren Sinn interessieren hier alle die zahlreichen Beobachtungen, wo ein inertes Medium auf die Vorgänge im festen Zustand von Einfluß ist, so etwa auch die Feststellungen von Wadano, Heß und Trogus[14]), denen zufolge die Zelluloidbildung aus Trinitrozellulose und Kampfer in bezug auf Umsetzungsgrad und Gitterbau von dem Reaktionsmedium abhängt.

Zusammenfassung.

Verschiedene Anteile eines kristallisierten Aluminiumoxydhydrates werden durch Erhitzen in Gegenwart verschiedener Dämpfe und Gase teilweise entwässert und dann wird die katalytische Wirkung dieser Entwässerungsprodukte gegenüber der chemischen Umwandlung von CH_3OH- bzw. C_2H_5OH-Dampf geprüft. Gegenüber der Umwandlung des CH_3OH-Dampfes ist der wirksamste Katalysator derjenige, der in Gegenwart von CH_3OH-Dampf entwässert wurde, wohingegen diejenigen Katalysatoren, welche in Gegenwart der Dämpfe von C_2H_5OH, C_3H_7OH, C_4H_9OH sowie NH_3, CO_2 und Luft entstanden sind, hier weniger wirksam sind. Gegenüber der Umwandlung des C_2H_5OH-Dampfes sind die beiden wirksamsten Katalysatoren diejenigen, welche in Gegenwart von C_4H_9OH- bzw. C_2H_5OH-Dampf entwässert wurden, wohingegen diejenigen Katalysatoren, welche in Gegenwart der Dämpfe von CH_3OH bzw. C_3H_7OH entstanden sind, hier weniger wirksam sind.

[11]) H. Adkins, J. Amer. chem. Soc. **44**, 2175 (1922); Chem. Zbl. **1923** I, 1267, nimmt in verschiedenen Zwischenzuständen Unterschiede in den molekularen Poren oder der Entfernung der Aluminium-Atome voneinander an.

[12]) Vgl. den Beitrag von G. F. Hüttig in dem von G.-M. Schwab herausgegebenen Handbuch der Katalyse, Band VI (Wien 1943), 560ff. — Daselbst auch das Schrifttum.

[13]) B. Težak, Z. physik. Chem., Abt. A **192**, 101 (1943) und die dort genannten früheren Veröffentlichungen. Vgl. hierzu auch den Begriff des „Niederschlagsformkoeffizienten" von P. P. v. Weimarn, Kolloid-Z. **2**, 301 (1908); **3**, 282 (1908).

[14]) M. Wadano, K. Heß und C. Trogus, Z. physik. Chem., Abt. B **30**, 159 (1935); Chem. Zbl. **1936** I, 1876.

Aus dem Institut für Zelluloseforschung Glanzstoff-AKU-HKI, Utrecht (Holland).

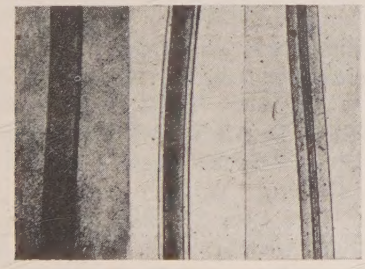
Uber die Eindringungsgeschwindigkeit von Wasser und Glyzerin in Zellulosefäden.[1])

Von P. H. Hermans und D. Vermaas (Utrecht, Holland).

(Eingegangen am 10. August 1944)

1. Eindringung von Wasser.

Bei dem Versuch, den Brechungsindex völlig trockener Modellfäden unter dem Mikroskop nach der Beckeschen Methode zu bestimmen, beobachteten wir eine merkwürdige Erscheinung. Die in Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 100° völlig getrockneten Objekte wurden rasch auf einen Objektträger mit eingeschliffener schlitzförmiger Vertiefung in die getrocknete Immersionsflüssigkeit gelegt und sofort mit einem großen Deckglas bedeckt. Nach kurzer Zeit, als mit der Messung begonnen werden sollte, beobachtete man dicht an der Peripherie der Faser eine scharf gezeichnete Trennungslinie, die sich allmählich weiter nach innen verschob (Fig. 1). Zunächst sah es so aus, als ob die Immersionsflüssigkeit in den Faden hineindrang. Das war aber kaum anzunehmen, da sie aus einer Mischung von Butylstearat und Trikresylphosphat bestand, Substanzen, von denen ein so leichtes Eindringen in die Zellulose ausgeschlossen schien.



a b c

Fig. 1. Einwanderung von Wasser in einen trockenen Zellulosefaden in Berührung mit Zimmerluft. Trennungslinie zwischen befeuchtetem Mantel und noch trockenem Fadenkern scharf markiert. Aufnahmen nach verschiedenen Zeiten.

Aus fortgesetzten Versuchen ging hervor, daß die Erscheinung durch Eindringen von Wasser verursacht wird. Offenbar diffundiert Wasser aus der umgebenden Luft rasch genug durch die Flüssigkeitsschicht unter dem Deckglas zum Präparat. Wurde der Faden sofort mit der Flüssigkeit in einer Kapillare eingeschmolzen, dann blieb die Erscheinung aus. Diese Beobachtungen veranlaßten uns zu einer etwas ausführlicheren Untersuchung, über deren Ergebnisse hier auszugsweise berichtet wird.

[1]) Mitteilung Nr. 17 aus dem Institut für Zelluloseforschung Glanzstoff-AKU-HKI (Utrecht).

Die Erscheinung des Hineinwanderns einer scharfen Trennungslinie in die Faser läßt sich unter sehr verschiedenen Bedingungen beobachten. Sie tritt auf, wenn man trockene Fäden in Wasser legt und auch wenn man sie während angemessener Zeiten in feuchter Luft liegen läßt und darauf zur Beobachtung in eine geeignete trockene Immersionsflüssigkeit (z. B. Trikresylphosphat) hineinbringt. Die Einwanderungsgeschwindigkeit ist aber je nach den Bedingungen verschieden.

Die Zeit welche vergeht, bis die Trennungslinie den Fadenkern erreicht, ist für einen 0,5 mm dicken Faden in siedendem Wasser weniger als 1 Minute, in Wasser von Zimmertemperatur ungefähr 12 Minuten. In feuchter Luft dauert die Erscheinung länger, je nachdem die relative Feuchtigkeit niedriger gewählt wird.

Die einwandernde Trennungslinie bleibt scharf sichtbar herunter bis zu etwa 35 Proz. rel. F. In noch trockenerer Luft wird sie bald unschärfer, um endlich zu verschwinden. Das heißt aber nicht, daß der heterogene Verlauf der Wasseraufnahme hier aufhört. Aus einer anderen Arbeit geht hervor, daß der Unterschied im Lichtbrechungsvermögen zwischen trockener und feuchter Zellulose gerade unterhalb des Wassergehaltes, den die Fäden bei 35 Proz. rel. F. annehmen (ca. 8 Proz.), verschwindend klein wird und erst oberhalb dieses Wassergehaltes rasch zunimmt. Bei zu niedriger Feuchtigkeit ist die Trennungslinie daher nicht mehr sichtbar[2]).

Die Trennungslinie kann ebenfalls auftreten, wenn ein schon etwas befeuchteter Faden in eine Atmosphäre höherer Feuchtigkeit gebracht wird, falls die Verhältnisse nur so liegen, daß ein genügender Unterschied im Brechungsvermögen auftreten kann, z. B. wenn ein bei $17^1/_2$ Proz. rel. F. vorkonditionierter Faden (der dann ca. 6 Proz. Wasser enthält) in Luft von 65 Proz. rel. F. oder sogar von 35 Proz. rel. F. gebracht wird[3]). Dieses gesamte Verhalten deutet an,

[2]) Die Kurve, die das Brechungsvermögen als Funktion des Wassergehaltes darstellt, verläuft bis 6 Proz. Wasser durch ein sehr flaches Maximum (und somit fast horizontal), um erst nachher herabzusinken.

[3]) Wenn der ursprüngliche Feuchtgehalt jedoch über 6 Proz. hinausgeht, bleibt die Erscheinung aus. Infolge der dann eintretenden viel rascheren Diffusion bildet sich kein genügend steiler Wassergehaltgradient mehr aus. Vergleiche weiter unten.

daß das Wasser nicht etwa allmählich von der gesamten Fasermasse absorbiert wird, sondern daß ein nahezu völlig befeuchteter Mantel von außen nach innen vordringt. Einen Beweis dafür bilden die folgenden Tatsachen.

Wir verfolgten die Gewichtszunahme trokkener Fäden nach dem Einhängen in dauernd strömender Luft konstanter relativer Feuchtigkeit und zugleich auch das Eindringen der Grenzlinie. Die Zeit, welche vergeht, bis Gewichtskonstanz erreicht wird, fällt praktisch zusammen mit der Zeit, welche die Grenzlinie braucht, die Fadenmitte zu erreichen. Diese Zeit nimmt rapide zu mit abnehmender relativer Feuchtigkeit der Luft. Die Fig. 2 zeigt die Gewichtszunahme ursprünglich trockener Fäden mit der Zeit bei verschiedenen Luftfeuchtigkeiten. Es war notwendig, die Zeitskala logarithmisch zu teilen, um die Figur übersichtlich zu halten.

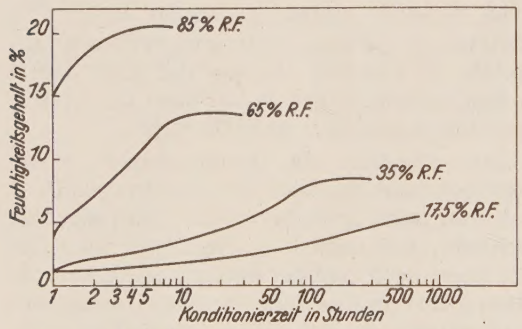


Fig. 2. Gewichtszunahme trockener Zellulosefäden von 0,5 mm Dicke in Funktion der Zeit und der relativen Feuchtigkeit der Atmosphäre. (Zeitskala logarithmisch geteilt.)

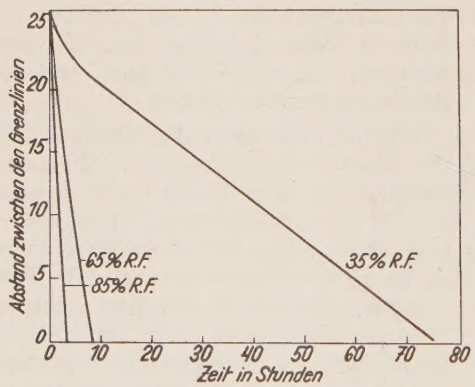


Fig. 3. Abstand zwischen den Grenzlinien in Skalenteilen des Okularmikrometers in mit Fig. 2 korrespondierenden Versuchen.

Die Fig. 3 zeigt die korrespondierenden Messungen über das Eindringen der Grenzlinien (das bloß bei 35 Proz. rel. F. und höheren relativen Feuchtigkeiten zu beobachten war). Man sieht durch Vergleich mit Fig. 2, daß Konditionierzeit und Eindringungszeit praktisch zusammenfallen.

Das Auftreten der Grenzlinie müssen wir wohl dadurch erklären, daß die Diffusionsgeschwindigkeit des Wassers in Zellulose offenbar eine äußerst steile Funktion des im Präparat schon vorhandenen Wassergehaltes ist. Wo bereits Wasser eingedrungen ist, dringt also weiteres Wasser rasch nach. Die Vorderfront der befeuchteten Zone dringt aber bloß mühevoll weiter ein und es bildet sich in einem engen Bereich ein sehr steiler Gradient des Wassergehaltes.

Aus unseren Versuchen geht weiter hervor, daß die Geschwindigkeit, mit der die Grenzlinie in einen trockenen Faden eindringt, außerordentlich stark variiert mit der Feuchtigkeit der Atmosphäre, mit der der Faden in Berührung gebracht wird. Sie steigt etwa proportional der 4. und 5. Potenz des Feuchtgehaltes, das der Faden im Gleichgewicht mit dieser Atmosphäre annimmt, an. Die Front der eindringenden Wassermoleküle bewegt sich also nach innen mit einer Geschwindigkeit, die eine steile Funktion des Wassergehaltes der schon befeuchteten Zone ist. Eine klare Analyse dieser Erscheinungen liegt noch nicht vor, aber sehr wahrscheinlich handelt es sich hier um eine Art Keilwirkung, derart, daß das in der befeuchteten Zone schon vorhandene Wasser die Molekülketten im unmittelbar daran grenzenden noch trockenen Teil etwas auseinander bringt und so die durch das hineinwandernde Wasser zu überwindenden Potentialberge etwas erniedrigt.

In Übereinstimmung mit obigem stellten wir fest, daß ein gegebener Feuchtgrad viel schneller erreicht wird im Desorptions- als im Absorptionsversuch. Ein bei 70 Proz. rel. F. vorkonditionierter Faden (16 Proz. Wasser) erreichte z. B. in strömender Luft von 35 Proz. rel. F. in etwa 10 Stunden das Gleichgewicht (8,5 Proz. Wasser) während ein Faden mit 1 Proz. Wasser, in die gleiche Atmosphäre gebracht, erst nach mehr als 100 Stunden Gewichtskonstanz erreichte.

Die äußerst langsame Diffusion des Wassers in Zellulose mit niedrigem Wassergehalt erklärt auch, warum die Trocknung einer Zellulose so viel Zeit beansprucht. (Ein $3^1/_2$ Monate bei 20° in Vakuum über Phosphorpentoxyd aufbewahrter Modellfaden enthielt noch 0,5 Proz. Wasser.)

Sämtliche hier beschriebenen Erscheinungen lassen sich auch an gewöhnlichen regenerierten Zellulosefasern, wie z. B. Kunstseide, beobachten. Bloß sind die in Frage kommenden Zeiten wegen des geringeren Faserdurchmessers entsprechend kürzer; sie nehmen nahezu umgekehrt proportional dem Faserdurchmesser ab. Die Beobachtung der einwandernden Trennungslinie erfordert bei Kunstseide natürlich geschicktes und rasches Arbeiten und man wählt dazu am besten Fäden

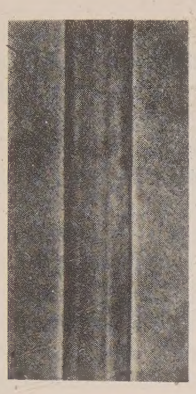


Fig. 4. Einwanderende Grenzlinie bei der Konditionierung von Bembergseide. (Fadendurchmesser 10 mikron.)

mit kreisförmigem Querschnitt, wie z. B. Kupferseide. Fig. 4 zeigt die Erscheinung bei starker Vergrößerung an einer Aufnahme von Bembergseide. Die langsame Diffusion des Wassers in trockener Zellulose erklärt verschiedene andere Beobachtungen. Rozenbroek hat berichtet, daß nach dem Auflegen eines Stückes gut gereinigten, scharf getrockneten Baumwollgewebes auf eine Wasseroberfläche 22 Minuten vergingen, bevor es untersank, während ein gleiches an der Luft konditioniertes Stück, das 7,8 Proz. Wasser enthielt, dazu bloß 16 Minuten brauchte. Durch Zugabe von Netzmitteln zum Wasser wurde die Erscheinung nicht beeinflußt[4]).

Die hier beschriebenen Erscheinungen weisen eine auffallende Analogie auf mit den von Tiselius[5]) beim Eindringen von Wasser in gewissen Zeolithen beobachteten, wo ebenfalls optisch markierte Trennungslinien auftreten.

2. Eindringung von Glyzerin in Zellulosefasern.

Zellulosefäden mit verschiedenem Wassergehalt wurden bei verschiedenen Temperaturen in vakuum-destilliertet Glyzerin und in eine Reihe von Glyzerin-Wassermischungen genau bekannter Zusammensetzungen und Dampfdrucke eingelegt. Die dabei auftretenden Erscheinungen wurden ausführlich untersucht. Über die Ergebnisse wird hier wieder bloß auszugsweise berichtet.

Bei Fäden, die vorher auf 55 Proz. rel. F. konditioniert waren, zeigt sich beim Einlegen in Mischungen, deren relativer Wasserdampfdruck bei 55 Proz. oder niedriger liegt, mikroskopisch keine Veränderung. In wasserreicheren Mischungen zeigt sich dann wieder die einwandernde Grenzlinie, und zwar tritt diese um so rascher auf und dringt um so schneller ein, je höher der Dampfdruck der Mischung liegt.

Nahm man zu dem Versuch scharf getrocknete Fäden, dann trat die Grenzlinie erst bei Mischungen von 40 Proz. rel. Dd. und höher auf. Bei 24 Proz. rel. Dd. blieb sie noch aus; der Grund dafür ist wohl wieder der unzureichende Unterschied im Brechungsvermögen unter diesen Bedingungen.

Merkwürdigerweise folgte in den Mischungen ab 40 Proz. rel. Dd., nach einiger Zeit eine zweite scharfe Grenzlinie der ersten (Fig. 5). Die untenstehende Tabelle I gibt weitere Einzelheiten über dem entsprechende Versuche bei 20°.

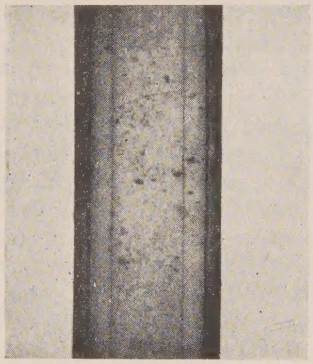


Fig. 5. Zwei hintereinander einwandernde scharfe Grenzlinien beim Einlegen trockener Fäden in Glyzerin—Wasser-Mischungen von mehr als 40 Proz. rel. Dampfdruck.

Tabelle I.

rel. Dd. der Mischung 0 Proz.	Zeit, nach der die Grenzlinien erscheinen		Zeit, nach der die Grenzlinien den Fadenkern erreichen	
	1. Grenzlinie	2. Grenzlinie	1. Grenzlinie	2. Grenzlinie
40,5	ca. 15 h	sehr groß	—	—
65	$1^1/_2$ h	ca. 15 h	< 15 h	(n. beob.)
75	40 min.	4 h	$4^1/_2$ h	13 h
89	4 min.	40 min.	$1^1/_2$ h	2 h

Die zweite Grenzlinie erscheint erst in den Mischungen ab 65 Proz. rel. Dd. und dringt viel langsamer ein als die erste.

Für das Auftreten der zweiten Grenzlinie scheint wohl nur eine Erklärung möglich: sie stammt vom Glyzerin, das nach dem Wasser ebenfalls mit einem steilen Konzentrationsgradienten in die Faser hineindiffundiert. Das Ausbleiben der zweiten Grenzlinie in den Mischungen unterhalb 40 Proz. rel. Dd. zeigt, daß Glyzerin aber bloß dann in die Zellulose hineindringen kann, wenn ihm dazu vorher durch eine gewisse Menge Wasser der Weg vorbereitet ist, und zwar muß dazu offenbar mindestens ein

[4]) M. D. Rozenbroek, Chem. Weekbl. 33, 406 (1936).

[5]) A. Tiselius, Z. physik. Chem., Abt. A 169, 425 (1934). Den Hinweis auf diese Arbeit verdanken wir Frl. Dr. C. H. Mc Gillavry.

Wassergehalt von 14—15 Proz. im Gel vorhanden sein. Das ist aber gerade der Wassergehalt, wobei nach anderen Versuchen, auf die wir hier nicht eingehen werden, die Aufnahme von chemisch gebundenem Hydratwasser in regenerierter Zellulose etwa beendet ist und somit die stärksten Kohäsionskräfte zwischen den Zelluloseketten in den amorphen Faseranteilen abgesättigt sind. Erst dann kann Glyzerin unter weiterer Quellung eindringen.

Wir haben die Versuche auch bei 100° in zugeschmolzenen Röhrchen wiederholt. Über die Resultate sei hier bloß mitgeteilt, daß in einer Mischung mit 98,8 Proz. Glyzerin (rel. Dd. 5,5 Proz.) bei 20° auch dann in 24 Stunden noch kein Eindringen des Glyzerins zu beobachten war.

Für Versuche mit dem Zweck, in unseren Fäden eine Gitterumwandlung in HT-Zellulose nach Heß und Kiessig[6]) durch Erhitzen in Glyzerin bei 250° zu erzielen, brauchten wir mit Glyzerin imbibierte Fäden. Legt man in Wasser aufgequollene Fäden gleich in konzentriertes Glyzerin hinein, dann schrumpfen sie sofort und es dringt fast kein Glyzerin hinein. Der Wasserentzug aus dem gequollenen Faden durch das Glyzerin geht offenbar rascher, als das Glyzerin hineindiffundieren kann. Erhitzt man so behandelte Fäden 1 Stunde in reinem Glyzerin auf 250°, dann verkohlen sie und der Versuch mißlingt. Legt man gequollene Fäden hingegen stufenweise in Glyzerin—Wasser-Mischungen steigender Konzentration hinein, dann schrumpfen sie nicht und verkohlen nachher beim Erhitzen in Glyzerin nicht. Die Gitterumwandlung in HT-Zellulose erfolgt dann einwandfrei.

3. Zum Mechanismus der Wasserdiffusion in trockener Zellulose.

Durch mikroskopische Verfolgung des Eindringens der Grenzlinie läßt sich die Eindringungsgeschwindigkeit des Wassers leicht vermessen. Ein Faden, der bei 65 Proz. rel. F. 14 Proz. Wasser aufgenommen hatte, wurde in 58,7proz. Glyzerin (rel. Dd. 75 Proz.) hineingelegt und das Einwandern der Grenzlinie bei verschiedenen Temperaturen genau verfolgt. Bei 40° drang die Grenzlinie 5,7mal so rasch ein wie bei 20°. Der Temperaturkoeffizient für 10° beträgt demnach $\sqrt{5{,}7} = 2{,}4$ und hat somit die Größenordnung des Temperaturkoeffizienten einer chemischen Reaktion.

Es weist dies darauf hin, daß die Diffusion von Wasser in Zellulose nicht ein bloß kinetischer Vorgang ist. So lange der Wassergehalt noch nicht allzu hoch ist (offenbar bis etwa 15 Proz. Wasser), werden die Wassermoleküle im Gel durch starke chemische Bindungen festgehalten. Damit ein Wassermolekül sich von der einen Stelle zur nächsten bewegen kann, müssen jeweils diese Bindungen überwunden werden. Zu jedem Schritt muß also das Molekül aus einer beträchtlichen Potentialmulde aufgehoben werden und diese Mulde ist tiefer, je nachdem der Gesamtfeuchtegehalt des Gels niedriger liegt.

Zweifelsohne liegen bei anderen quellenden Systemen analoge Verhältnisse vor, und wir verstehen auch, warum es meistens sehr schwer ist, die letzten Spuren eines Lösungsmittels aus derartigen Systemen zu entfernen.

Neben energetischen werden jeweils auch sterische Faktoren bei diesen Erscheinungen eine Rolle spielen. Bei sehr niedrigem Gehalt an Quellungs- bzw. Lösungsmittel sind die Molekülketten in solchen Gelen sehr dicht gepackt. Die im Gel verbliebenen Lösungsmittelmoleküle sind dann gewissermaßen wie gefangen in einem Käfig, dessen Gitterwerk zu eng ist, sie durchzulassen. Bloß solche Moleküle werden imstande sein, diesen Käfig auf die Dauer zu verlassen, deren chemische Affinität zum „Gitter" sie imstande hält, es gelegentlich auf dem Wege der chemischen Wechselwirkung zu durchstoßen.

Schließt man Substanzen, wie Kohlenwasserstoffe und Äther, die zu Zellulose eine derartige Affinität nicht besitzen, auf einem Umwege in trockener Zellulose ein[7]), dann können sie diese nicht mehr verlassen, sogar nicht bei lang andauerndem Erhitzen. Wir haben früher schon berichtet über Zellulosefäden, die nach dreistündigem Erhitzen auf 110° noch 64 Gewichtsprozent (also $^2/_3$ ihres Gewichtes!) Äther enthielten[8]). Beim Aufquellen in Wasser tritt der Äther aber sofort aus, weil das „Gitter des Käfigs" durch die Quellung in Wasser aufgeweitet wird.

Es ist einleuchtend, daß umgekehrt Moleküle indifferenter Flüssigkeiten bei Zimmertemperatur wohl gar nicht und bei höherer Temperatur höchstens in verschwindend geringem Maße in trockene Zellulose eindringen werden. Es ist auch bekannt, daß absolut trockene Zellophanfolien sogar für Gase wie Sauerstoff und Stickstoff praktisch undurchlässig sind.

Diese Ergebnisse sind von Belang für Dichtemessungen an Zellulosefasern, über die in einer folgenden Arbeit berichtet wird.

---

[6]) K. Heß und H. Kiessig, Z. physik. Chem., Abt. B **49**, 235 (1941).

[7]) Das geschieht, indem man das Wasser in einer gequollenen Faser erst durch abs. Alkohol und dann den Alkohol wieder durch die andere Flüssigkeit verdrängt.

[8]) P. H. Hermans und A. J. de Leeuw, Kolloid-Z. **82**, 63 (1938); vgl. auch H. Staudinger und W. Döhle, J. prakt. Chem. **161**, 219 (1940).

Zusammenfassung.

Die Aufnahme von Wasser durch trockene Zellulosefasern kann optisch leicht verfolgt werden. In trockene Zellulose dringt Wasser nur außerordentlich langsam ein. Die Diffusionsgeschwindigkeit nimmt mit etwa der 4. bis 5. Potenz des schon vorhandenen Wassergehaltes zu. Unterhalb eines gewissen Wassergehaltes (zirka 15 Proz. bei regenerierter Zellulose) weist die Diffusion einen chemischen Temperaturkoeffizient auf, so daß (in Übereinstimmung mit anderen Tatsachen) chemische Bindung des Wassers angenommen werden kann.

Glyzerin dringt nur dann in Zellulosefasern ein, wenn vorher eine gewisse Menge Wasser aufgenommen worden ist. Das Eindringen erfolgt dann ebenfalls mit einer optisch scharf markierten Diffusionsgrenze.

Die Erscheinungen sind analog denen, welche Tiselius bei der Diffusion von Wasser in gewissen Zeolithen beobachtet hat.

Es kann geschlossen werden, daß völlig trokkene Zellulose für indifferente Flüssigkeiten praktisch undurchdringlich ist.

Aus dem Insitut für Zelluloseforschung Glanzstoff-AKU-HKI, Utrecht (Holland).

Über Dichte und Lichtbrechungsvermögen von Zellulosefasern.[1])

Von P. H. Hermans, J. J. Hermans und D. Vermaas (Utrecht, Holland).

(Eingegangen am 10. August 1944)

1. Einleitung und theoretischer Ausgangspunkt dieser Arbeit.

Über Dichtebestimmungen an Zellulosefasern ist schon öfter gearbeitet worden. Wir werden diese früheren Arbeiten sowie die theoretischen Gesichtspunkte, zu denen sie die Autoren geführt haben, hier nicht besprechen. Wir verweisen dazu auf eine an anderer Stelle erscheinende Arbeit, in der wir die verschiedenen Gesichtspunkte, die sich bei der Dichtebestimmung von Zellulosefasern in verschiedenen Medien ergeben, ausführlicher diskutieren und auch unsere eigene Ansicht zu diesen Fragen eingehender entwikkeln[2]). Hier wollen wir uns auf folgende kurze Angaben beschränken.

Unsere Arbeit unterscheidet sich darin von den früheren, daß wir 1. parallel mit den Dichtemessungen auch Messungen des Lichtbrechungsvermögens der Fasern heranziehen, die, wie gezeigt werden wird, eine Kontrolle auf die Ergebnisse der ersteren ermöglichen, 2. davon abgegangen sind, die Fasern als „poröse Körper" zu betrachten. Betrachtet man die Fasern als poröse Körper, wie man es bisher eigentlich immer mehr oder weniger bewußt getan hat, dann bleibt stets die Frage offen, welche Bedeutung man dem Resultat einer Dichtemessung in einem bestimmten Verdrängungsmedium zuschreiben muß, insbesondere dann, wenn eine scharfe Umschreibung dessen, was man unter Porosität verstehen soll, unterbleiben muß.

Verschiedene Medien können in einen porösen Körper verschieden weit eindringen und werden dann natürlich verschiedene Werte für das Volumen des Probekörpers ergeben. Auch hat man die Möglichkeit diskutiert, daß ein Medium in den Poren verdichtet werden könnte, was dann zu weiteren Komplikationen führt. Wie gesagt ist es nicht der Zweck dieser Arbeit darauf einzugehen.

Unser Standpunkt läßt sich am besten erläutern an dem besonders übersichtlichen Fall unserer Modellfäden aus regenerierter Zellulose. Es sind dies verhältnismäßig dicke, völlig zylindrische Fäden, die keine mikroskopische Struktur aufweisen[3]). Betrachtet man solche Modellfäden in völlig trockenem Zustande, dann liegt keinerlei Veranlassung vor, sie als poröse Körper anzusprechen. Wie jede Zellulosefaser und manche anderen makromolekularen Gebilde enthalten sie kristalline und amorphe Anteile in einem gewissen Verhältnis. Die Dichte des kristallinen Anteiles wird höher sein als die der amorphen Anteile, genau so wie ganz allgemein Körper im unterkühlten glasartig amorphen Zustande (mit wenigen Ausnahmen, wie z. B. Wasser) eine geringere Dichte aufweisen als im kristallinen Zustande. So wenig wie man z. B. glasartig unterkühlten Butylalkohol als porösen Körper betrachten wird, weil sein spez. Volumen etwa 6 Proz. höher liegt als das der kristallinen Form[4]), ebensowenig liegt ein Grund dafür vor, die amorphe Zellulose als porös aufzufassen. Porosität ist ein typisch makroskopischer Begriff, dessen Anwendung seinen Sinn verliert, wenn man es auf intermolekulare Räume anwendet. Zweckmäßigerweise spricht man dann über die Pakkungsdichte.

[1]) Mitteilung Nr. 18 aus dem Institut für Zelluloseforschung Glanzstoff-AKU-HKI (Utrecht).

[2]) J. makromol. Chem. (im Druck).

[3]) Die Herstellung dieser Fäden wurde beschrieben von P. H. Hermans und A. J. de Leeuw, Kolloid-Z. 82, 40 (1938).

[4]) W. Biltz und Mitarbeiter, Z. physik. Chem., Abt. A 151, 13 (1930).

Man wird auch nicht auf den Gedanken kommen, die „Porosität" eines solchen Glases zu bestimmen, indem man es in ein noch so feines Medium, wie z. B. Helium, eintaucht. Falls auch Helium mehr oder weniger darin eindränge, würde man eher die Löslichkeit des Heliums in dem Glase bestimmen als die Porosität des Glases.

Diese kurze Auseinandersetzung dürfte genügen, klarzulegen, warum wir geneigt sind, die oft vertretene Ansicht, daß die in Helium bestimmte Dichte der Zellulosefasern ihrer „wahren Dichte" am nächsten käme oder gar diese darstellen würde, nicht beizutreten. Wir möchten den in Helium bestimmten Dichten gar keinen bevorzugten Wert beimessen.

Das spez. Volumen eines eingetrockneten homogenen und mikroskopisch strukturlosen Gels, wie es unsere Modellfäden darstellen, findet man durch dessen Bestimmung in einem Verdrängungsmedium, das gar nicht in die Substanz eindringt, und man kann erwarten, daß es mit dem Prozentsatz des kristallinen Anteiles im Gel antibat verlaufen wird.

Wie unten gezeigt wird, ist es uns mit Modellfäden gelungen, solche Bestimmungen mit Hilfe von indifferenten organischen Flüssigkeiten sauber auszuführen. In der vorangehenden 17. Mitteilung ist gezeigt worden, daß sogar Flüssigkeiten wie Wasser und Glyzerin in völlig trockene Zellulose bloß äußerst schwierig bzw. gar nicht eindringen. Es scheint daher auf den ersten Blick fast sicher, daß geeignet gewählten organischen Flüssigkeiten ein Eindringungsvermögen völlig abgesprochen werden darf. Inwieweit dies zutrifft, werden wir weiter unten noch sehen.

Etwas weniger übersichtlich liegen die Verhältnisse bei technischen Kunstfasern, die, wie die mikroskopische Untersuchung zeigt, manchmal feine Hohlräume bzw. Gaseinschlüsse enthalten. Diese werden in der Regel von organischen Flüssigkeiten nicht angefüllt und man findet dann zu niedrige Dichtewerte für die eigentliche homogene Fasersubstanz. Eine sachgemäße mikroskopische Vorprüfung ist bei Dichtebestimmungen an diesen Objekten daher immer erforderlich.

Den schwierigsten Fall stellen die nativen Fasern mit ihrer besonderen, nicht in allen Einzelheiten aufgeklärten, morphologischen Struktur, wie Baumwolle und Ramie, dar. Ihre pflanzliche Herkunft macht es wahrscheinlich, daß sie ein System feinster Kapillaren enthalten.

Mit Hilfe des Mikroskops kann man feststellen, daß das mikroskopisch scheinbar allseitig geschlossene Lumen dieser Fasern leicht und völlig von organischen Flüssigkeiten wie Tetrachlorkohlenstoff angefüllt wird, falls man unter geeigneten Bedingungen (nämlich bei Ausschluß von Luft) arbeitet. Das Lumen steht offenbar durch ein System feiner Kapillaren mit der Außenwelt in Verbindung und der Versuch zeigt zugleich, daß die Flüssigkeit auch in diese Kapillaren eindringen kann. Wir werden nun einmal annehmen, daß die lichte Weite dieser eventuellen submikroskopischen Kapillaren immerhin noch weit über molekularen Dimensionen liegt und daß man auf sie daher den makroskopischen Begriff der Porösität noch anwenden darf. Sie kommen dann, wie aus der erwähnten Beobachtung hervorgeht, beim Verdrängungsversuch automatisch vom Faservolumen in Abzug. Was wir messen, ist dann das Volumen der eigentlichen Faserwandsubstanz und wir nehmen an, daß wir auf diese die gleiche Art der Betrachtung anwenden dürfen, wie sie oben für die Modellfäden geschildert worden ist. Wir werden sehen, daß wir damit tatsächlich gut auskommen. Es sei übrigens daran erinnert, daß schon Davidson[5]) für die Dichte von Baumwolle in Benzol, Toluol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Nitrobenzol innerhalb $1 \cdot 10^{-3}$ Einheiten die gleichen Werte gefunden hat.

2. Dichtebestimmungen an Modellfäden nach der Schwebemethode bei Zimmertemperatur (Methode *A*).

Wir haben bei 100° in Vakuum über Phosphorpentoxyd völlig getrocknete Modellfäden, die mittels feinster Drähte an der Torsionswaage aufgehängt waren, in scharf getrocknete organische Flüssigkeiten wie Benzol, Toluol und Nitrobenzol untergetaucht und festgestellt, daß sie dabei stundenlang ihr Gewicht nicht verändern. Das ist in Übereinstimmung mit der Erwartung, daß diese Flüssigkeiten nicht in die Fäden eindringen.

Die Dichte dieser Modellfäden kann durch möglichst sorgfältige direkte mikroskopische Messung ihres Volumens bis auf zwei Dezimalen genau bestimmt werden. Die so erhaltene Zahl stimmt innerhalb der Meßgenauigkeit mit dem Ergebnis der gleich zu erwähnenden, auf drei Dezimalen genauen Dichtebestimmungen, in einer Flüssigkeit überein.

Die Eigenart der Modellfäden ermöglichte die erfolgreiche Anwendung einer Methode zur Dichtebestimmung, die für die viel feineren Fasern aus der Praxis nicht in Frage kommen kann. Es ist nämlich nicht nötig, die Gegenwart von Luft auszuschließen, und es ist auch möglich, die getrockneten Fäden ganz kurz mit feuchter Laboratoriumluft in Berührung zu bringen, ohne

[5]) G. F. Davidson, J. Text. Inst. **18**, T 175 (1927).

daß durch Aufnahme von Feuchtigkeit merkliche Fehler entstehen. Getrocknete Fädenstückchen von etwa 1 cm Länge und 0,5 mm Dicke wurden aus dem Trockenapparat genommen und rasch in ein verschließbares Gläschen in ein scharf getrocknetes Gemisch von Tetrachlorkohlenstoff und Nitrobenzol bekannter Zusammensetzung gebracht, dessen spez. Gewicht so gewählt war, daß die Fäden darauf eben noch schwammen. Dann wurde aus einer Mikrobürette Nitrobenzol hinzutitriert, bis der Faden schwebte. Aus der Temperatur und der Zusammensetzung der Flüssigkeit ergab sich deren Dichte und damit auch die Dichte des Fadens. Die ganze Bestimmung kann in weniger als 20 Minuten einwandfrei ausgeführt werden. Die Genauigkeit der (unten angeführten) Ergebnisse kann auf mindestens $\pm$ 1 Promille eingeschätzt werden.

3. Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens und der molekularen Refraktion an Modellfäden.

Parallel mit den Dichten wurde auch das Lichtbrechungsvermögen der Fäden für Natriumlicht unter dem Polarisationsmikroskop mit gleichzeitiger Anwendung der Beckeschen und Schröder van der Kolkschen Methode möglichst genau gemessen[6]). Als Immersionsflüssigkeiten wurde eine Reihe genau eingestellter Mischungen von Butylstearat ($n_D^{20} = 1{,}4446$) und Trikresylphosphat ($n_D^{20} = 1{,}5586$) verwendet, deren Brechungsindex um jeweils etwa 0,001 anstieg. Diese Flüssigkeiten hatten den Vorteil, völlig unflüchtig und wasserunempfindlich zu sein, so daß die Mischungen auch im Vakuum unverändert blieben. Brechungsindizes höher als 1,559 wurden erhalten durch Auflösen von Diphenylamin (und 1 Proz. Hydrochinon als Antioxydans) in Trikresylphosphat.

Die Fäden wurden in Glaskapillaren bei 100° in Vakuum über P_2O_5 getrocknet, und die trokkenen Flüssigkeiten wurden unter völligem Abschluß von Luft und Feuchtigkeit eingefüllt. Dann kam der Faden in der zugeschmolzenen Kapillare zur Untersuchung. Der Objekttisch des Mikroskops wurde von temperiertem Wasser durchflossen, dessen Temperatur etwas variiert werden konnte, und die Temperatur des Präparates wurde durch ein Thermoelement bis auf 0,2° genau gemessen.

Untersucht wurden normale und mit Dampf vorbehandelte isotrope Fäden und weitgehend orientierte Modellfäden. Letztere waren im Xanthogenatzustand $\sim$ 100 Proz. vorgedehnt und werden unten als 100-X-Fäden bezeichnet. Die beiden Hauptbrechungsindizes $n_\parallel$ und $n_\perp$ wurden gemessen und dann das Lichtbrechungsvermögen für den isotropen Zustand daraus nach der Formel

$$n_{iso} = \frac{1}{3}(n_\parallel + 2n_\perp)$$

berechnet.

Die Begründung dieser Formel, die aus Betrachtungen über die Anisotropie der Polarisierbarkeit gewonnen worden ist, wird später gegeben werden. Sie gibt bis auf die 4. Dezimale gleiche Resultate wie die viel verwickelteren, vorher von Frey-Wyssling[7]) und von Atsuki und Okajima[8]) nach der Rechenweise der Kristalloptik abgeleiteten Ausdrücke. Die Werte von (n_{iso}—1) konnten mittels der Methode der kleinsten Quadrate aus zahlreichen Messungen mit einem wahrscheinlichen Fehler von 0,5 bis 1 Promille ermittelt werden. Die Tabelle I gibt die Ergebnisse der Bestimmungen des Lichtbrechungsvermögens, der Dichte und die daraus berechnete Refraktion (n_{iso}—1)/d und Molekularrefraktion für $C_6H_{12}O_5$ nach der Formel von Gladstone und Dale[9, 9a]).

Tabelle I.

Brechungsvermögen n_{iso}, Dichte d und Refraktion nach Gladstone und Dale für Modellfäden.

	n_{iso}	d	$\frac{n_{iso}-1}{d}$	$M\frac{n_{iso}-1}{d}$
isotrop	1,5444 $\pm$ 0,0006	1,512°	0,3600	58,31
isotrop (gedämpft)	1,5457 $\pm$ 0,0008	1,515⁵	0,3590	58,15
100 X	1,5450 $\pm$ 0,0004	1,518⁵	0,3600	58,31
		Mittel	0,3597	58,28

[6]) Siehe E. Rinne und M. Berek, Anleitung zu optischen Untersuchungen mit dem Polarisationsmikroskop (Leipzig 1934), 202.

[7]) A. Frey-Wyssling, Helv. chim. Acta **26**, 837 (1943).

[8]) K. Atsuki und S. Okajima, J. Soc. chem. Ind. Japan **43**, 150 (1940).

[9]) Die gut begründete empirische Formel von Gladstone und Dale ist, wie in der folgenden Mitteilung gezeigt wird, ebenfalls ausgezeichnet brauchbar zur quantitativ richtigen Beschreibung der Veränderung des Lichtbrechungsvermögens mit dem Feuchtigkeitsgehalt.

9a) Die hier verwendete Molekularrefraktion entspricht also nicht der üblichen $R = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d}$, die theoretisch exakt begründet werden kann. Doch ist sie innerhalb der Fehlergrenze ebenso additiv und rechnerisch leichter zu handhaben.

Da die Genauigkeit in $(n_{iso}-1)$ im Mittel 0,5 Promille und die in d etwa 1 Promille beträgt, sollte $(n_{iso}-1)/d$ auf 1,5 Promille konstant sein. (Tatsächlich beträgt die größte Abweichung vom Mittelwert 2 Promille).

Berechnet man die Molekularrefraktion der Zellulose aus den bekannten Atom- bzw. Gruppenrefraktionen[10]), dann findet man 58,46. Die Übereinstimmung mit dem Mittelwert aus Tabelle I ist sehr befriedigend (der Unterschied beträgt nur 3 Promille). In Anbetracht der Tatsache, daß man bei der Bestimmung des Brechungsvermögens den Brechungsindex der Substanz an der Peripherie des Fadens findet, die Dichte hingegen einen Mittelwert über den ganzen Faden darstellt, bedeutet das obige Resultat:

1. daß Dichte und Lichtbrechungsvermögen über den ganzen Fadenquerschnitt dieselben sind,

2. daß die bei beiden Bestimmungen verwendeten Hilfsflüssigkeiten nicht in die Fäden eindringen.

4. Allgemeine Methode der Dichtebestimmung an Zellulosefasern (Methode *B*).

Bei den wegen ihrer bedeutend größeren Oberfläche viel empfindlicheren technischen Fasern mußte eine Methode angewandt werden, wobei sowohl Luft als Feuchtigkeit völlig ausgeschlossen werden. Das völlig getrocknete Präparat wurde bei 100° einem Strom von Tetrachlorkohlenstoffdampf ausgesetzt, um alle Luft zu vertreiben; dann wurde unter völligem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit flüssiger Tetrachlorkohlenstoff darauf kondensiert und der Apparat zugeschmolzen. Für Einzelheiten verweisen wir auf den experimentellen Teil dieser Arbeit.

Die Dichte wurde bestimmt durch Aufsuchen der Temperatur, bei der das Präparat eben in dem Tetrachlorkohlenstoff schweben bleibt[11]). Ein Unterschied zu Methode *A* ist unter anderem darin gelegen, daß die Bestimmungen (je nach der Dichte) bei Temperaturen zwischen 45° und 65° ausgeführt wurden und auch die Vorbehandlung der Präparate etwas verschieden war. Eine direkte Kontrolle darauf, ob auch hier kein Eindringen der Flüssigkeit stattfand, hatten wir nicht. Sie ergibt sich aber indirekt aus den optischen Daten (vergleiche weiter unten).

Die gefundenen Dichten wurden auf 20° korrigiert mit Hilfe des von Davidson und Biltz aus zuverlässigen Messungen (loc. cit.) übereinstimmend zu $8 \cdot 10^{-5}$ angegebenen Ausdehnungskoeffizienten für Zellulose. Der mögliche Fehler der Bestimmungen mit technischen Fasern nach Methode II betrug etwa 1 Promille, d. h. $\pm$ 1,5 Einheiten in der 3. Dezimale.

5. Beziehung zwischen Dichte und Lichtbrechungsvermögen bei Zellulosefasern.

Für eine Reihe von Ramie- und Kunstseidepräparaten wurden nach Methode *B* die Dichte und parallel damit auch die Hauptbrechungsindizes bestimmt (Tabelle II). Die Genauigkeit der letzteren wurde dadurch etwas beeinträchtigt, daß von Faser zu Faser kleine Schwankungen im Brechungsvermögen auftreten, und zwar insbesondere bei Ramiepräparaten. Durch Vermessung vieler Einzelfasern und Mittelung wurde versucht, das Resultat zu verbessern. Untersucht wurden gereinigte und gebleichte native Ramie, in 18proz. Lauge spannungslos merzerisierte Ramie und dasselbe Präparat, das in der Lauge auf 98 Proz. seiner ursprünglichen Länge zurückgedehnt worden war[12]), weiter eine Reihe von ausgewählten gewöhnlichen Viskoseseiden und nach dem Lilienfeld-Verfahren hergestellte Kunstseiden (Sedura). Die Kunstseiden stellen jeweils Gruppen von mit zunehmender Verstreckung gesponnenen Fäden dar. Die Größe der Verstreckung wird für die Viskoseseiden unten angegeben. Bei den Lilienfeld-Seiden wird der Verstreckungsgrad aus besonderen Gründen bloß mit Buchstaben angegeben. Sie stellen jedoch ebenfalls Zahlen zunehmender Größe dar. Viskose I ist aus Viskose mit 5 Proz. Alkali und 8 Proz. Zellulose und Viskoseseide II aus Viskose mit 7 Proz. Alkali und 8 Proz. Zellulose gesponnen worden.

Auch Modellfäden wurden nach Methode *B* gemessen zum Vergleich mit den nach Methode *A* erhaltenen Werten.

Die Tabelle II zeigt, daß die native Faser die höchste Dichte aufweist. Die Dichten der Kunstfasern liegen viel niedriger und weisen bloß ge-

[10]) Benutzt wurden Tabellen nach N. Schoorl, Organische Analyse, Bd. I (Amsterdam 1935), 25.

[11]) Dichtemessungen von Fasern in Tetrachlorkohlenstoff nach der Schwebemethode sind zuerst ausgeführt worden von W. L. Moll, Beihefte zu: Die Chemie **47**, 105 (1943). Seine Versuchstechnik schien uns aber mögliche Fehler durch Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit nicht mit genügender Sicherheit auszuschließen. Unsere Ergebnisse liegen im allgemeinen von den Mollschen Zahlen unweit entfernt. Die besonders niedrigen Dichten, die Moll bei gewissen Kunstfasermustern fand, scheinen uns auf die Gegenwart von mikroskopischen Hohlräumen hinzuweisen. Waren solche mikroskopisch sichtbar, dann fanden wir ebenfalls ganz niedrige Werte. Diese wurden dann aber von uns nicht zu weiteren Betrachtungen benutzt.

[12]) Beim Merzerisieren findet bekanntlich eine Kontraktion und Desorientierung statt. Man kann solche Fasern, wie Röntgendiagramme zeigen, durch Dehnen wieder sehr schön orientieren.

Tabelle II.

Beobachtete Brechungsindizes $n_{\parallel}$ und $n_{\perp}$ verschiedener Zellulosefasern, das Brechungsvermögen n_{iso}, die beobachteten Dichten bei 20° und die daraus berechneten Refraktionen $(n_{iso} - 1)/d$.

Faserart	$n_{\parallel}$	$n_{\perp}$	n_{iso}	d	$\frac{n_{iso} - 1}{d}$
Native Fasern					
Ramie	1,601[5]	1,531[7]	1,554[3]	1,553	0,3568
Merz. Ramie ohne Spannung wiederorientiert	1,587[3]	1,532[5]	1,550[8]	1,546	0,3563
Viskoseseide					
I 0 Proz. Streckung	1,556[0]	1,533[6]	1,541[1]	1,518	0,3565
I 70 Proz. Streckung	1,567[3]	1,532[0]	1,543[8]	1,525	0,3566
II 10 Proz. Streckung	1,560[0]	1,533[5]	1,542[3]	1,521	0,3565
II 80 Proz. Streckung	1,568[0]	1,531[0]	1,543[3]	1,520	0,3574
II 120 Proz. Streckung	1,573[0]	1,528[0]	1,543[0]	1,523	0,3566
Sedura a Proz. Streckung	1,570[0]	1,529[3]	1,542[9]	1,520	0,3572
Sedura b Streckung	1,572[2]	1,529[7]	1,543[9]	1,524	0,3569
Sedura c Streckung	1,575[2]	1,528[6]	1,544[1]	1,525[13])	0,3568
Sedura d Streckung	1,576[2]	1,530[7]	1,545[9]	1,525	0,3581
				Mittel	0,3570
Modellfäden					
isotrop	—	—	1,544[4]	1,519	0,3588
100 X	1,572[0]	1,531[3]	1,544[9]	1,522	0,3592
				Mittel	0,3589

ringe Variationen auf. Deutlich ist zu erkennen, daß die Dichte mit steigender Orientierung im allgemeinen etwas zunimmt[14]). Die Dichte der Modellfäden schließt sich ebenfalls der der Kunstseiden an. Man sieht weiter, daß die Refraktion für sämtliche Ramie- und Kunstseidefasern sehr befriedigend konstant ist. Als Mittelwert finden wir 0,3570 mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm$ 0,0006.

Zugleich ergibt sich aber:

1. daß diese Refraktion um den ziemlich ansehnlichen Betrag von 7,5 Promille unterhalb der in Tabelle I für Modellfäden nach Methode *A* bestimmten liegt,

2. daß die nach Methode *B* bestimmte Refraktion für Modellfäden bloß 2 Promille unterhalb der nach Methode *A* bestimmten liegt.

Die erste Tatsache möchten wir wie folgt erklären. Bei der besonders intensiven Behandlung der feinen Fasern mit CCl_4-Dampf bei 100° während der Vorbereitung zu Methode *B* findet hier doch eine geringe Eindringung von CCl_4 in die Fasersubstanz statt und es wird also eine etwas zu hohe Dichte gefunden. Dieser Fehler würde nach obigem etwa 0,75 Proz. betragen. In Anbetracht der guten Konstanz der Refraktionen findet diese Eindringung jedoch offenbar bei sämtlichen technischen Fasern in gleichem Maße statt.

Lauer[15]) hat neuerdings gefunden, daß trockene Zellulosefasern geringe Mengen Tetrachlorkohlenstoff aus der Dampfphase absorbieren. Leider gibt er keine Zahlen an, aber aus seinen Kurven kann entnommen werden, daß die absorbierte Gewichtsmenge im Sättigungszustand etwa 1 Proz. für Baumwolle und 0,3 Proz. für Viskoseseide beträgt. Das würde also einem Plusfehler in der Dichtemessung der gleichen Größe entsprechen und dieser entspricht wieder der Größenordnung der soeben aufgefundenen Diskrepanz von 0,75 Proz.

Warum diese Diskrepanz bei den nach Methode *B* gemessenen Modellfäden kleiner ist, bleibt jedoch eine offene Frage. Vielleicht dringt in diese dicken Objekte die Flüssigkeit doch etwas weniger ein[16]).

Aus obigem geht hervor, daß wir mit der Methode *B* die angestrebte Messung der wirklichen „makroskopischen Dichte" nicht erreichen, aber uns ihr bis auf rund 0,5 Proz. annähern. In Tabelle III geben wir noch einige weitere nach Methode *B* bestimmte Dichten.

[13]) Interpolierter Wert; wegen Gaseinschlüssen nicht direkt zu bestimmen.

[14]) Dieser Effekt wurde von Moll (loc. cit.) nicht gefunden.

[15]) K. Lauer, Kolloid-Z. **107**, 86 (1944).

[16]) Tatsächlich findet man beim Arbeiten mit Modellfäden, daß die Dichte gleich nach der Fertigstellung des Röhrchens (siehe experimenteller Teil) noch nicht konstant ist und erst am folgenden Tage einen etwas höheren Endwert erreicht. Bei den technischen Fasern ist dies nie der Fall.

Tabelle III. Dichten einiger weiterer Zellulosefasern bei 20° nach Methode *B* bestimmt.

Verschiedene Fasern	*d*
Baumwolle (gebleicht)	1,545
Standard-Baumwolle*)	1,547
Zellstoff (α-fibre)	1,537[5]
Bembergseide	1,524
Viskose-Zellwolle	***d***
Phlox 30/15	1,519**)
Phrix BR 40/15	1,518**)
Duraflox	1,518**)
Lanusa	1,525

*) Nach Standard Amer. Chem. Society.

**) Diese Muster waren nicht völlig frei von mikroskopischen Gaseinschlüssen.

6. Über den Vergleich der optischen Daten von Zellulosefasern.

Wir haben gesehen, daß Dichte und Lichtbrechungsvermögen von Zellulosefasern nach der Formel von Gladstone und Dale miteinander verknüpft sind. Das gilt nicht bloß für n_{iso}, sondern ebensogut für $n_\parallel$ und $n_\perp$. Auch für die Doppelbrechung gilt dann bei gleichbleibender Orientierung

$$\frac{n_\parallel - n_\perp}{d} = \text{konstant}.$$

Wollen wir die optischen Daten verschiedener Fasern miteinander vergleichen, dann müssen wir sie also erst auf die gleiche Dichte reduzieren. Das ist bisher meistens übersehen worden. Für diesen Zweck dürfen wir von den nach Methode *B* gemessenen Dichten Gebrauch machen, weil sie alle den gleichen (kleinen) relativen Fehler aufweisen.

Interessehalber stellen wir in Tabelle IV die optischen Daten der nativen Ramie, die der hochorientierten merz. Ramie und die der bestorientierten Kunstseide zusammen, alle auf die Dichte 1,520 reduziert.

Tabelle IV. Auf die Dichte 1,520 reduzierte optische Daten einiger Faserarten.

	$n_\parallel$	$n_\perp$	$n_\parallel - n_\perp$
1. native Ramie	1,589	1,520	0,069
2. merz. Ramie (orientiert)	1,577[5]	1,523[5]	0,054
3. Sedura *c* Proz. Streckung	1,573	1,527	0,046

Durch quantitative Auswertung der Röntgendiagramme hat sich ergeben, daß der kristalline Anteil in den Präparaten 1 und 2 nahezu gleich gut und sehr weitgehend orientiert ist. Die Kunstseide 3 bleibt dabei bloß wenig zurück. Der sehr erhebliche Unterschied in der Doppelbrechung kann, wie eine einfache Rechnung zeigt, nicht auf einen Unterschied in der Orientierung zurückgeführt werden. Die Frage, welche Faktoren hier eine Rolle spielen, wird in einer folgenden Veröffentlichung behandelt werden.

7. Gibt es eine Korrelation zwischen Dichte und Kristallinität der Zellulosefasern?

Unsere Ausführungen in der Einleitung legen es nahe, diese Frage zu stellen, und man ist auf den ersten Blick geneigt, sie als Konsequenz des von uns eingenommenen Standpunktes mit ja zu beantworten. Würde man annehmen, daß der amorphe Anteil sämtlicher Fasern eine nahezu gleiche mittlere Dichte aufweist, dann könnte man, falls diese bekannt wäre, sogar eine rohe Abschätzung des Prozentsatzes kristalliner Substanz aus den Dichtemessungen ableiten.

In Analogie mit anderen organischen Substanzen käme dann für die glasartig amorphe Zellulose ein etwa 5—6 Proz. höheres spez. Volumen in Frage als für die kristalline. Man berechnet dann für die native Ramie 55—60 Proz. und für die Kunstseiden 20—25 Proz. kristalline Substanz. Für die kristalline Zellulose wurde dabei die röntgenographisch ermittelte Dichte von 1,59 zugrunde gelegt.

Da das Sorptionsvermögen für Wasserdampf als eine Funktion der amorphen Substanz angesehen werden kann, müßten diese Zahlen mit dem Sorptionsverhältnis zwischen regenerierter Faser und nativer Ramie stimmen[17]). Größenordnungsmäßig stimmt das: Aus obigen Zahlen ergibt sich für das Sorptionsverhältnis 1,8, in Wirklichkeit findet man 1,9 bis 2,0.

Übrigens könnte man das Sorptionsverhältnis an sich auch ohne Kenntnis des spezifischen Volums der amorphen Substanz berechnen nach der Formel

$$r = \frac{\varphi - \varphi_{kr}}{\varphi_n - \varphi_{kr}},$$

worin φ_{kr} = spez. Volumen der kristallisierten Zellulose, φ_n = spez. Volumen der nativen Zellulose, φ = spez. Volumen eines dritten Zellulosepräparates, r = das Sorptionsverhältnis darstellt.

Die Tabelle V zeigt das so berechnete und das beobachtete Sorptionsverhältnis in einigen Fällen.

[17]) Das Sorptionsvermögen der nativen Ramie fanden wir praktisch gleich dem der nativen Baumwolle.

Tabelle V.

	Dichte	Spez. Vol.	r ber.	r beob.
Sulfitzellulose	1,538	0,650	1,3	1,3
merz. Ramie	~1,530	0,654	1,6	1,6
Kunstseide	1,525	0,656	1,7	1,9—2,0
	1,518	0,659	$1{,}9^5$	

Eine Übereinstimmung kann nicht verneint werden.

Einen Strich durch die Rechnung macht aber der Vergleich der beiden in Tabelle II angeführten Präparate aus merzerisierter Ramie. Sie weisen einen sehr erheblichen Unterschied in der Dichte auf, doch konnten wir hier einen entsprechenden Unterschied im Sorptionsvermögen nicht feststellen. Die Verhältnisse scheinen daher (wenigstens im Falle der merzerisierten Ramie) doch wesentlich verwickelter zu liegen.

Schlußbemerkung.

Es sei darauf hingewiesen, daß in einer soeben erschienenen Arbeit auch Lauer[18]) zu dem Gedanken gekommen ist, daß es eine enge Korrelation geben könnte zwischen Dichte, Sorptionsvermögen und Kristallinität der Fasern.

Experimenteller Teil.

Für die Einzelheiten der Dichtebestimmung nach Methode *A* und der Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens im absolut trockenem Zustand verweisen wir auf die in Fußnote 2 zitierte Arbeit.

Es folgt hier eine kurze Beschreibung des oben „Methode *B*" genannten Verfahrens zur Dichtebestimmung von Zellulosefasern.

Der verwendete Apparat ist untenstehend (Fig. 1) in nahezu richtigem Maßverhältnis abgebildet. Die Größe ergibt sich aus der Angabe, daß der Abstand zwischen 3 und 8 210 mm beträgt. Die Kölbchen 1 und 7 sind mit Kupfergaze umwickelt.

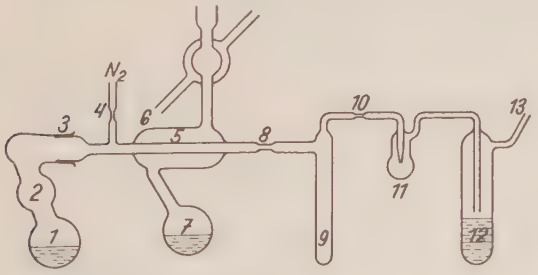


Fig. 1

1. Trocknen des Präparates: 0,5 bis 1 mg Fasermaterial wird zu einem losen kugeligen Pfröpfchen von 2—3 mm Durchmesser gerollt. Drei solcher Pfröpfchen schiebt man in die Mitte des Rohres 5 hinein. Durch Siedenlassen des Wassers in 7 wird der Heizmantel dauernd auf 100° gehalten. In 1 befindet sich Tetrachlorkohlenstoff mit etwas Phosphorpentoxyd. Der Schliff 3 ist gedichtet mit einer gesättigten Lösung von Phosphorpentoxyd in konzentrierter Phosphorsäure. Dieser Teil des Apparates bleibt zunächst außer Funktion, ebenso wie der Teil 8—13.

Die Trocknung erfolgt durch einen bei 4 eingeführten Strom trockener Luft. Nach beendeter Trocknung (6 Stunden für normale Fasern, 36 Stunden für Modellfäden) wird 4 zugeschmolzen (4 ist horizontal, statt wie in der Fig. 1 vertikal, angesetzt).

2. Austreiben der Luft: 9 wird in siedende Wasser und 12 in eine Kältemischung eingetaucht; 13 ist über ein Trockenrohr mit Silikagel mit der Wasserstrahlpumpe verbunden.

Der Tetrachlorkohlenstoff in 4 wird vorsichtig zum Sieden erhitzt und langsam nach 12 destilliert. In 11 kondensiert ebenfalls Flüssigkeit; dieser Apparat dient zur dauernden Kontrolle darauf, daß immer ohne Unterbrechung Dampf von links nach rechts strömt. Nach etwa 20 Minuten hört man 1 zu heizen auf und läßt den Druck im Apparat langsam sinken; der Tetrachlorkohlenstoff siedet weiter. Sobald in 1 noch gerade soviel Tetrachlorkohlenstoff zurückgeblieben ist, als etwa dem Volumen des Rohres 9 entspricht, wird rasch bei 10 zugeschmolzen und der Teil 11 bis 13 entfernt.

3. Letzte Voroperation. Der Apparat wird kurz über 90° gedreht, damit die Faserproben aus 5 durch 8 nach 9 fallen. (Die lichte Weite von 8 soll diesem Vorgang angepaßt sein.) Der Apparat wird in seine Ausgangslage zurückgedreht und 9 wird in eine Kältemischung hineingestellt. Der restliche Tetrachlorkohlenstoff destilliert dann nach 9. Wenn in 9 eine etwa 10 cm hohe Schicht Tetrachlorkohlenstoff kondensiert ist, wird bei 8 zugeschmolzen. Das Rohr 9 enthält dann die trockenen und luftfreien Faserproben schwimmend auf der Flüssigkeit und wird in den Thermostaten gebracht.

4. Bestimmung der Schwebetemperatur. Wichtig ist vor allem peinliche Vermeidung von Konvektionsströmungen; leichte mechanische Erschütterungen stören nicht, sind sogar von Vorteil, um gelegentliches Kleben der Faserproben an der Glaswand zu verhindern. Das Rohr 9 kommt in ein geräumiges Becherglas mit Rührer und das Becherglas steht wieder im Thermostaten mit Rührer. Das Rohr 9 muß völlig unter Wasser getaucht sein. Die Befestigungsklammer ist mit Gummi gegen Wärmeübertragung zu isolieren (Fig. 2).

Nach dem Erhitzen bis dicht unter die Schwebetemperatur wird die Temperatur des Thermostaten mittels eines verstellbaren Kontaktthermometers stufenweise um etwa 0,05 erhöht und jeweils das

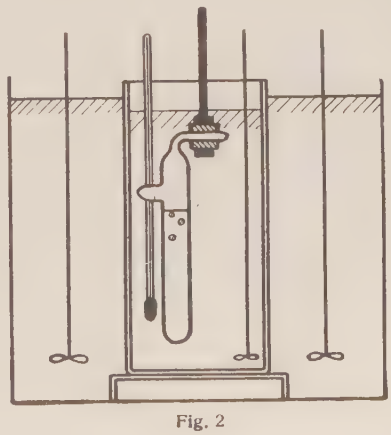


Fig. 2

[18]) K. Lauer, Kolloid-Z. **107**, 89 (1944).

Ergebnis beobachtet. Auf jeder Stufe wird nach 20 bis 30 Minuten notiert, wie die Proben sich verhalten. Meistens verhalten sie sich etwas verschieden. Ein typisches Beispiel (Kunstseide) folgt:

Temperatur	Dichte CCl_4	Verhalten der Proben		
		treiben	schweben	sinken
57,2°	1,521	3	—	—
58,0°	1,520	3	—	—
58,6°	1,519	—	1	2
59,0°	1,518	—	—	3

Ergebnis: 1,5195 — 1,5195 — 1,519.
Mittel $1{,}519^5$ bei 58,5°.
Reduktion auf 20°: $1{,}519^5 + 38 \times 8 \times 10^{-5} = 1{,}522^5$.

Wir haben jeder Bestimmung ein viertes Pfröpfchen eines bekannten Standardmusters, das zur Kennzeichnung etwas angefärbt war, mitgegeben, Störungen wurden dann sofort entdeckt. (Ein fast unsichtbarer Riß im Glase, der etwas Wasserdampf durchgelassen hatte, wurde dadurch z. B. sofort angezeigt.)

Zusammenfassung.

1. Die übliche Auffassung, daß die bei Dichtebestimmungen von Zellulosefasern in verschiedenen Hilfsmedien auftretenden Dichteunterschiede gedeutet werden müssen mit Hilfe der Vorstellung, daß die Fasern poröse Körper darstellen, trifft das Wesen der Sache nicht und ist demnach aufzugeben.

2. Die am besten interpretierbaren Dichtewerte werden erhalten mit Hilfe von Flüssigkeiten, die gar nicht in die Fasersubstanz eindringen. Die so ermittelte Dichte wird als die Dichte der Faser bezeichnet.

3. Bezweifelt wird, ob den im Heliumvoluminometer bestimmten Dichten irgend ein bevorzugter Wert beizumessen ist.

4. Es wird gezeigt, daß Dichtebestimmungen in indifferenten organischen Flüssigkeiten kontrolliert werden können durch parallel ausgeführte Messungen des Lichtbrechungsvermögens der Fasern.

5. Für eine Reihe von natürlichen und künstlichen Fasern werden die Ergebnisse von nach zwei Methoden ausgeführten Dichtemessungen und Bestimmungen des Lichtbrechungsvermögens mitgeteilt und diskutiert.

Die eine dieser Methoden, welche bloß fü. dicke Modellfäden verwendbar ist, liefert innerhalb 2 Promille genaue Resultate, die zweite Methode, welche für sämtliche Fasern geeignet ist, liefert die Dichte bis auf einen konstanten systematischen Fehler von ungefähr + 0,5 Proz.

6. Die aus den Beobachtungen berechnete Molekularrefraktion der Zellulose nach Gladstone und Dale stimmt innerhalb 3 Promille mit der für die Verbindung $C_6H_{12}O_5$ aus den Atomrefraktionen für organische Verbindungen berechneten überein.

7. Dichte und Lichtbrechungsvermögen sämtlicher Zellulosefasern hängen miteinander zusammen nach der Gleichung von Gladstone und Dale. Hierdurch wird es ermöglicht, die optischen Konstanten verschiedener Fasern auf rationaler Basis miteinander zu vergleichen, indem man ihre Werte auf gleiche Dichte reduziert.

8. Es wird darauf hingewiesen, daß offenbar durchwegs enge Beziehungen bestehen zwischen Dichte, Prozentsatz kristalliner Substanz und Sorptionsvermögen der Fasern für Wasser. (Ein noch nicht erklärter Ausnahmefall wird angeführt.)

Aus den Instituten für Kolloid- und Bäderforschung, Bad Homburg v. d. H.

Kapillarerscheinungen mit Säurefuchsin.

Von Raphael Ed. Liesegang (Homburg v. d. H.).

(Eingegangen am 15. Juni 1944)

Der auf das untere Ende eines Fließpapierstreifens aufgesetzte Tropfen dieses negativ geladenen Farbstoffs wandert mit kapillar aufsteigendem Wasser nach oben, ohne Spuren in der durchlaufenen Bahn zu hinterlassen. Über dieses Wandern an der Front geht es oft noch hinaus, indem eine Abplattung des Kreises eintritt (was entfernt an die Lorentzsche Verkürzung erinnert). Das zeigte sich besonders bei Versuchen, bei welchen das ins Wasser tauchende Ende des Papierstreifens nur $^1/_{10}$ (0,5 cm) der Breite des eigentlichen Streifens (5 cm) hatte, um den Wasseraufstieg bei der gleichen Papiersorte sehr viel langsamer erfolgen zu lassen. Dieser schmale Anhang war 10 cm hoch mit starker Lösung von Fuchsin S getränkt. Nach viertelstündigem Wasseraufstieg hatte sich diese 10-cm-Strecke (wenn man von einer seitlichen Verzögerung des Aufstieges absieht) auf 2 cm verkürzt. Damit hat dieser Farbstoff eine Eigenschaft, die man mit Kapillaraktivität vergleichen könnte. Er wandert etwas rascher als das Wasser, ohne natürlich dieses überholen zu können.

Aus den Bildern, welche Runge 1856 in seinem „Bildungstrieb der Stoffe" gebracht hat, geht hervor, daß man mit Kapillarversuchen ähnliche gebänderte Strukturen erhalten kann, wie sie die Silberchromatringe nach Diffusionen in Gelatinegallerte zeigen. Die Entstehung dieser beiden Strukturarten ist jedoch dadurch grund-

Fig. 1

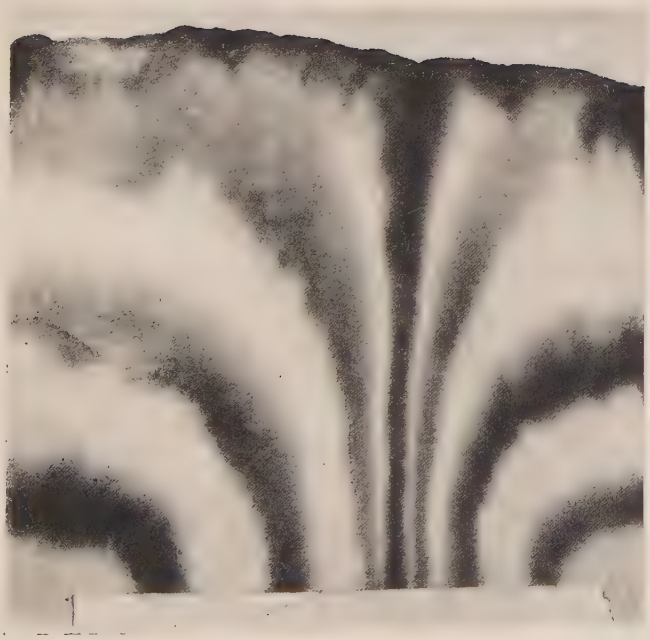


Fig. 2

Fig. 3

verschieden, daß im ersten Fall ein äußerer Rhythmus notwendig ist, während im zweiten ein innerer Rhythmus vorliegt. Bei Kapillaren entstehen soviel Ringe, wie man Tropfen hintereinander aufsetzt. Bei der Diffusion schafft dagegen ein einzelner Tropfen sehr viele Ringe. Am fertigen Präparat ist es oft sehr schwer, zu entscheiden, ob Kapillarität oder Diffusion die Ursache war. Deshalb ist z. B. die Bänderung des Eisenoxyds im tonhaltigen Sandstein von Münzenberg noch nicht vollkommen aufgeklärt. Untersuchungen über die gestaltlichen Unterschiede der beiden Bänderungsarten können sowohl für die Geologie als auch für gewisse Fragen der Biologie von Wert sein.

Bei Runge handelte es sich immer um Niederschlagsbildungen zwischen dem Salz des aufgesetzten Tropfens und dem Salz, mit dem das Papier vorher gleichmäßig durchtränkt war. In den Teilen des Papiers, welche vom kapillar eingedrungenen Wasser einmal durchtränkt waren, ist auch Diffusion möglich. Wie bei der Silberchromatbildung durch Diffusion in Gelatine könnten auch bei Runges Kapillarversuchen Übersättigungen hinzukommen. Das könnte veranlassen, daß z. B. bei Fällungen der Chromate des Silbers, Kobalts oder Mangans auch bei Kapillarversuchen mehr Bänder auftreten als Tropfen aufgesetzt wurden. Die Niederschlagsbildung kann also die Kapillarbilder verwickeln.

Es lag nahe, die Frontwanderung des Säurefuchsins zur Bildung gebänderter Strukturen zu benutzen, um dieser Schwierigkeit auszuweichen. Man braucht dazu nur abwechselnd den unteren Teil des Fließpapiers einmal in Fuchsin, dann in Wasser, dann wieder in Fuchsin und so fort zu tauchen. Es folgen dann rote und weiße Streifen aufeinander. Noch einfacher wird das, wenn man den Hauptteil des Streifens horizontal legt, nur sein senkrecht hängendes Ende in Wasser tauchen läßt, und dann nacheinander immer wieder Tropfen von Fuchsinlösung auf das dem Wasser benachbarte Ende aufsetzt. (Diese Horizontallagerung verhindert das Abfließen des Farbtropfens und erleichtert außerdem die Anbringung von Wasserstandsmarken.) Will man konzentrische Ringe erzeugen, so setzt man erst einen Fuchsintropfen auf, dann soviel Wassertropfen auf dieselbe Stelle, bis sich ein roter Ring mit weißem Hof gebildet hat, dann in diesen einen zweiten Fuchsintropfen, wieder Wasser und so fort. Hierbei entstehen wirklich nur soviel konzentrische rote Ringe, wie Fuchsintropfen nacheinander aufgesetzt wurden.

Aus Fig. 1 läßt sich der konzentrisch-schalige Aufbau ableiten, obgleich hier durch zwei Zentren gegenseitige Störungen der Ringsysteme aufgetreten sind. Das Bild wurde gewählt, weil es vollkommen übereinstimmt mit dem bekannten Verlauf der magnetischen Kraftlinien um entgegengesetzt gerichtete elektrische Ströme. Ein Modell zu den Kraftlinien um gleichgerichtete Ströme läßt sich nicht mit Kapillarität, wohl aber bei rhythmischen Fällungen bei Diffusion erhalten. Hierbei kommen die Lemniskaten dadurch zustande, daß das in der Gallerte allgemein verteilte Salz dem tropfenförmig aufgesetzten entgegen wandert, während beim Kapillarversuch ein solches Entgegenwandern fehlt.

In Fig. 2 war die Wasserzufuhr auf der rechten und linken Seite durch verschieden breite Zipfel verschieden. Bei diesem Doppelversuch auf dem gleichen Blatt zeigt sich ein sehr viel geringerer Einfluß auf die Steighöhe als bei Versuchen mit zwei getrennten Streifen. Auch die Ringsysteme rechts und links passen sich aneinander an. Das ist darauf zurückzuführen, daß die größere Wassermenge auf der rechten Seite oben ein weiter nach links ausgedehntes Gebiet für sich in Anspruch nimmt. Dadurch ist das übrigbleibende Gebiet links so eingeschränkt, daß die kleinere Wassermenge zu seiner Ausfüllung genügt. Auch der senkrechte Stand der Trennungslinie deutet auf ein Gleichgewicht zwischen links und rechts hin. Hatte man in gewissen Zeitabschnitten die Wasserstandslinien aufgezeichnet, so bemerkt man, daß die vertikale Grenzlinie allmählich etwas nach links verschoben wurde, so daß anfängliche Abweichungen von der Senkrechten ausgeglichen werden. Ähnliche nachträgliche Verschiebungen erfolgen, wenn man bei zwei gleich breiten Zipfeln den einen viel früher in Wasser eintaucht als den anderen. — Auch dieses Ergebnis warnt also davor, zwei Kapillarversuche gleichzeitig auf dem gleichen Bogen zu machen. Vergleiche mit der Spannung und Kapazität beim elektrischen Strom würden (z. B. bei der Elektrolyse in Gallertschichten) angebracht sein.

Bei Versuchen mit schmalen (5 cm) Streifen, auf welche z. B. jede halbe Stunde ein Farbtropfen aufgesetzt wird, ist der Abstand der ersten zwei roten Streifen größer als derjenige der späteren. Denn die Geschwindigkeit der Wasserwanderung vermindert sich allmählich. Wandern diese ersten beiden Streifen immer mehr von der Wasserquelle weg, so rücken sie infolge der dortigen Verzögerung der Wasserbewegung dichter aneinander. Das zeigt sich noch viel auffallender, wenn man ähnlich wie bei dem zu Fig. 1 beschriebenen Versuch ein konzentrisches Ringsystem erzeugt. Denn hier tritt viel größerer Wasserverbrauch durch die Adsorption an der Faser auf und damit Verzögerung des Vordringens. So kommt es schließ-

lich beim fertigen Bild dazu, daß die äußersten Ringe, obgleich sie ganz zu Anfang am weitesten voneinander entfernt lagen, jetzt viel dichter nebeneinander liegen als die inneren Ringe. In dieser Hinsicht ist die Verteilung gerade umgekehrt wie bei den Diffusionspräparaten. Beim Versuch, hieraus Schlüsse auf geologische Vorkommen zu ziehen, ist jedoch zu beachten, daß hier der äußere Rhythmus nicht so regelmäßig zu sein braucht, wie beim Laboratoriumsversuch.

Die mit der Zeit eintretende Verzögerung der Vorwanderung des Wassers ist in der Hauptsache zurückzuführen auf die Reibung des Wassers in den Poren des Papiers. Deshalb ist bei quantitativen Versuchen mit schmalen Zipfeln nicht nur auf deren Breite, sondern auch auf ihre Länge zu achten. Ein langer Zipfel wirkt so wie ein kurzer, der entsprechend schmaler ist. — Bei vielen Fließpapieren ist auch eine allmählich immer stärker werdende Hemmung durch lösliche Verunreinigungen in Rechnung zu setzen. Sie reichern sich an der Front an und verstopfen dort immer mehr die Poren. Bei dem zu diesen Versuchen benutzten Fließpapier Nr. 117 von Schleicher und Schüll waren die Verunreinigungen so gering, daß fast kein Unterschied zwischen einem vorher ausgewaschenen und einem gewöhnlichen Blatt vorhanden war. —

Die Porenverstopfung durch Säurefuchsin ist im Vergleich zu derjenigen durch basische Farbstoffe sehr gering. —

Verdunstung des Wassers vom Papier vergrößert einerseits die Wassernachlieferung, weil die Poren wieder teilweise geöffnet werden. Aber andererseits wird infolge des Wasserverlustes der Weg verkürzt. Tauchten zwei 5 cm Streifen mit ihrer ganzen Breite ins Wasser und war (beim Horizontalversuch) der eine mit einer Glasplatte zur Verhinderung der Verdunstung bedeckt, so war der Weg des Wassers in ihm nicht viel länger als beim anderen. Dagegen wurden die Unterschiede deutlicher, wenn durch nur 0,5 cm breite Zipfel der Wasserzustrom so verlangsamt wurde, daß die Verdunstung sich stärker äußern konnte. — Auf Mitteilung der Ausmessungen wird verzichtet, da sie für andere Papiersorten nicht gültig sein würden und da das gleiche Fließpapier bei längerem Lagern an Saugfähigkeit einbüßt. —

Da bei dem viele Stunden dauernden Trocknen an der freien Luft noch unerwünschte Verschiebungen (hauptsächlich durch Kapillarität, weniger durch Diffusion) eintreten, ist eine Festhaltung des Bildes durch rasches Trocknen erwünscht. Wurde das über einem Bunsenbrenner erwirkt, so war die nach unten gerichtet gewesene Seite viel tiefer gefärbt als die Oberseite. Die Verdunstung erfolgte in der Hauptsache nach unten hin. Eine Bewegung des flüssigen Wassers erfolgte also von oben nach unten. Dadurch wurde auch Fuchsin nach unten getrieben. Beim Liegen auf einer Glasplatte im Trockenschrank fiel dieser Unterschied der beiden Seiten aus.

Wie sehr man hier auch sonst zuweilen auf Kleinigkeiten zu achten hat, das zeigte sich bei Versuchen, eine konzentrische Ringanordnung bei ununterbrochener Wasserzufuhr zu erzeugen. Dazu war ein schmaler Zipfel geschnitten worden, der vom Rand bis zur Mitte des horizontal liegenden Bogens reichte und von dort senkrecht herabhängend in Wasser tauchte. Die Fuchsinlösung wurde in gewissen Zeitabständen auf den Zipfel gebracht. Als einmal statt der konzentrischen Ringe Spiralen auftauchten (Fig. 3), stellte es sich heraus, daß die Schnitte für den Zipfel beiderseits nicht genau gleichweit geführt waren. Die durch diese Exzentrizität bewirkte Linienführung täuscht allerdings nur dann eine Spirale vor, wenn die Linien links und rechts vom Spalt gerade zueinander passen.

Bei Versuchen mit Malachitgrün war vorausgesetzt worden, daß es in einem Papier weiter wandern würde, dessen Negativität durch vorherige Tränkung mit einer verdünnten Lösung des gleichfalls positiven Farbstoffs abgeschwächt war. Wider Erwarten zeigte sich aber eine etwas kürzere Wanderungsstrecke. Da diese auch bei der Wanderung des negativ geladenen Säurefuchsins im malachatgrünhaltigen Papier kürzer ist, muß eine teilweise Porenverstopfung vorliegen. Dabei zeigt es sich, daß eine Malachitgrünmenge, die längerem Auswaschen mit Wasser standgehalten hätte, durch hinzutretendes Säurefuchsin mobilisiert wird und auffallend weit wandert. Dieser Säurefarbstoff hat also eine gewisse Auswaschwirkung auf diesen Basenfarbstoff.

Zusammenfassung.

Da Säurefuchsin von der Faser nicht gebunden wird und deshalb mit der Front des Wassers wandert, ist es geeignet, bei periodischem Farbtropfenaufsatz eine gebänderte Struktur zu geben, die bisher bei Kapillarversuchen nur bei gleichzeitigem chemischem Umsatz erzielt worden war. Ein festgestellter Unterschied zwischen diesen Bänderungen und den durch Diffusion entstehenden kann auch für die Deutung geologischer Vorkommnisse von Bedeutung sein.

Aus den Instituten für Kolloid- und Bäderforschung, Bad Homburg v. d. H.

Kobaltchromat-Bänderung.

Von Raphael Ed. Liesegang (Bad Homburg v. d. H.).

(Eingegangen am 10. Juli 1944)

Wie mit vielen anderen Niederschlagsbildungen kann man nach dem alten Verfahren von Runge auch ein konzentrisches Ringsystem aus Kobaltchromat erzeugen. 2 ccm einer 15proz. (halbgesättigten) Lösung von Ammoniummonochromat werden als runder Fleck auf einem Fließpapier eintrocknen gelassen und dann in dessen Mitte nacheinander größere Tropfen (0,2 ccm) einer 50proz. (gesättigten) Lösung von Kobaltchlorür aufgesetzt. Die Anzahl der konzentrischen schwarzen Ringe entspricht (meist) der Anzahl der im Abstand von einigen Minuten aufgesetzten Tropfen.

Das gleiche Bild kann man nach einem Verfahren erhalten, das sich zweifach von dem alten Verfahren unterscheidet. Die Chromatlösung läßt man nicht eintrocknen, sondern man arbeitet naß in naß. Nach einmaligem Aufsatz der Kobaltlösung bestehen die weiteren Aufsätze aus Wasser. Man kann auch zuerst eine Kobaltlösung (25 Proz.), dann Chromatlösung (30 Proz.), dann wiederholt Wasser aufsetzen. Die kapillare Ausbreitung im feuchten Papier ist möglich, weil seine Poren nicht ganz ausgefüllt sind. Würde man die Kobaltlösung erst eintrocknen lassen, so würde die nach dem Chromataufsatz erfolgende Entwicklung mit Wasser ein radiärstrahliges Bild entstehen lassen.

Das kapillare Verhalten der Einzelbestandteile trägt zur Deutung des Vorgangs bei. Setzt man einen Tropfen Chromatlösung auf ein trocknes Fließpapier, dann in die Mitte des gelben Kreises Wasser, so sammelt sich Chromat als schmale gelbe Linie an der Peripherie des vergrößerten Kreises an. Es entsteht also ein gelber Ring mit farblosem Zentrum. Vorheriges Anfeuchten des Papiers ändert daran nicht viel. Setzt man einen zweiten Chromat- und einen zweiten Wassertropfen auf, so vergrößert sich der erste Ring weiter nach außen und ein zweiter Ring lagert sich dahinter. Das läßt sich mehrfach wiederholen, bis schließlich der farblose Abstand zwischen dem zweiten und ersten Ring zu klein wird. Es ist bemerkenswert, daß auch Kobaltchlorür mit der Front des Wassers wandert, obgleich es einem basischen Farbstoff entspricht, während das Chromat mit einem Säurefarbstoff vergleichbar ist. Kobaltchlorür neigt nur wegen Porenverstopfung mehr zu Grobpunktigkeit, während Chromat eine glatte Linie bildet. Fig. 1 zeigt beide (etwas gegenseitig deformierte) Ringsysteme auf dem gleichen Blatt nebeneinander. Zwischen ihnen hat sich linienförmig das schwarze Kobaltchromat gebildet.

Noch wichtiger für das Verständnis der Bänderung ist das Verhalten der Mischung der beiden Reagenzien im Glasgefäß. Erst bildet sich eine braunrote klare Lösung. Erst nach einer oder mehreren Minuten tritt der schwarze Niederschlag auf. Je mehr man verdünnt, um so länger dauert dies. Dadurch kann man also die Mischung jünger und länger wanderungsfähig erhalten. Die Ähnlichkeit mit der Übersättigung und der darauffolgenden Teilchenvergrößerung des Silbers nach der Zugabe von Hydrochinon-Lösung zu einer $AgNO_3$-Lösung liegt nahe. Dann könnte man auch an nähere Beziehungen zu den Silberchromat-Ringen bei der Diffusion in Gelatinegallerten denken. Bei längerer Dauer von Kapillarversuchen blieben ja auch die Diffusionsstrecken nicht unmerklich klein. Aber es ist wahrscheinlicher, daß ähnlich wie bei den von E. Deiss[1]) beschriebenen Reaktionen von Manganosalzen und Chromaten nicht nur Anionenaustausch eintritt, sondern auch ein Wechsel von Oxydation und Reduktion der beiden Komponenten. Es erübrigt sich jedoch, eine Übertragbarkeit dieser Ansicht von M. Gröger (1905) vom Mn auf Co zu versuchen, da die Tatsache der auffallend langen Verzögerung der Niederschlagsbildung und einer längeren Wanderungsfähigkeit der Vorstufe hier genügt. Bemerkenswert ist nur noch, daß eine Mischung sich im Reagenzglas länger niederschlagsfrei hält als nach dem Auftrag auf Papier, besonders wenn dies trocken ist. Die Kapillarität des Papiers beschleunigt etwas die Reifung.

Das Verständnis für die Entwickelbarkeit durch wiederholten Wasseraufsatz wird nach anfänglichem Erstaunen sehr einfach, wenn man die Salzverteilungen bei der Entstehung der schwarzen Ringe verfolgt. Hatte man erst Kobaltlösung, dann Chromat aufgesetzt, so schiebt der Wassertropfen das Chromat eine bestimmte Strecke in die Kobalt-Region hinein. Unmittelbar an den ersten schwarzen Ring anliegend bildet sich eine braunrote Zone, an deren Peripherie nach etwa einer Minute ein schmaler schwarzer Ring entsteht. Der zweite Wassertropfen treibt die verbliebene Vorstufe des Kobaltchromats, zusammen mit noch nicht umgesetztem Ammoniumchromat, aus dieser Zwischen-

[1]) E. Deiss, Kolloid-Z. 89, 146 (1939).

lage nach außen und macht sie farblos. Besonders bei späteren Ringen bekommt das Wasser mehr Übergewicht, was sich darin äußert, daß die Zwischenzone zwischen den schwarzen nur zur äußeren Hälfte braunrot, nach innen hin aber farblos ist. — Bei der umgekehrten Reagenzienfolge äußert sich die Neigung des Kobaltchlorürs zur tropfigen Zusammenballung. Weiß und Rotbraun sind also nicht konzentrisch getrennt. Am sonstigen Verhalten ändert das aber kaum etwas. — Setzt man auf das Papier dicht nebeneinander Kobaltchlorürlösungen verschiedener Konzentration und in deren Mitte dann konzentrierte Ammoniumchromatlösung in Tropfenform, so bilden sich (wie in Fig. 2) die schwarzen Ringe auf der konzentrierteren Seite in dichter Folge aus.

Bei dem anfänglich raschen Ablauf der Kapillarerscheinungen ist es unwahrscheinlich, daß Übersättigungserscheinungen sich in ähnlich starker Keimwirkung wie bei den Diffusionspräparaten äußern. Das bestätigte sich dadurch, daß ein vorher aufgesetzter radiärer Strich von pastenförmigem Kobaltchromat die Ringe nicht im geringsten deformierte. Dieses Fehlen einer merkbaren Keimwirkung macht es möglich, zwei konzentrische Ringsysteme sich schneiden zu lassen. Das gelingt allerdings nicht, wenn man sie dicht nebeneinander gleichzeitig entstehen läßt. Denn hierbei (Fig. 3) entstehen gegenseitige Deformationen, wie sie mit Säurefuchsin zur Nachbildung von magnetischen Kraftlinien erzielt wurden, nur wegen Miteingreifens eines chemischen Umsatzes in weniger vollkommener Form. Man muß vielmehr zuerst das eine Ringsystem vollkommen auswachsen lassen und dann die löslichen Überschüsse der Chromat- und Kobaltsalze entfernen. Eintauchen in Wasser bringt leicht Verschmutzungen des Bildes. Besser entfernt man sie dadurch, daß man sie auf einem größeren Bogen durch mehrfachen Aufsatz von Wasser auf das Zentrum kapillar ganz zur Seite drängt. [Es ist überraschend, daß man so mit 3- oder 4maligem Aufsatz von je 1 ccm Wasser eine 20×26 cm-Fläche vollkommen reinigen kann. Man darf hier zwischen den Portionen aber nicht so lange warten, bis sich ein neuer Ring ausbilden kann. Und die Wassertropfen werden je nach Bedarf auch exzentrisch aufgesetzt. Auch in anderen Fällen könnte man diese hohe Leistung des kapillaren Sogs zur Reinigung benutzen.]

Erzeugt man dann exzentrisch vom ersten Ringsystem das zweite, so entsteht ein Bild wie Fig. 4, das man zweckmäßig auch wieder kapillar auswäscht. Der große Abstand der Ringe (15 mm) wurde dadurch erzielt, daß zur Entwickelung Portionen von 1 ccm Wasser benutzt wurden. Es hätte eines der Blätter gewählt werden können, in welchen die beiden Ringsysteme sich noch ähnlicher waren. Diesmal waren die Abmessungen so, daß ein Teil des zweiten Rings örtlich fest auf den Ringteil des ersten Systems fallen mußte. Letzterer zeigte durch die Doppelanlagerung eine Vertiefung, ehe der anschließende Ringteil sich bildete. Es ist noch fraglich, ob es sich hier wirklich um eine Keimwirkung handelt oder um die Folge einer Porenverstopfung. Viel bemerkenswerter ist, daß sich an dieser Stelle noch ein wohlausgebildeter Teil eines zweiten Ringes anlegt. Eine einzige Wasserportion hat also hier zwei schwarze Linien erzeugt.

Das steht in naher Beziehung zu Ergebnissen von Deiss, die bisher zu wenig Beachtung gefunden haben. Daß er Manganosalze statt des Kobaltosalzes verwandte, ist wahrscheinlich nicht so wesentlich. Aber seine Versuchsanordnung war sonst grundverschieden. Er arbeitete noch ohne die Wasserentwicklung, setzte also das zweite Reagens mehrmals hintereinander in Tropfenform auf. Ferner ließ er nach dem Rungeschen Verfahren das erste Reagens erst eintrocknen. Diese Abweichung von dem Arbeiten naß in naß geht so weit, daß ihm die Ringbildung dann nicht gelang, wenn die Atmosphäre mehr als 50 Proz. relative Feuchtigkeit hatte. Die Ähnlichkeit mit dem oben Beschriebenen besteht darin, daß auch er oft mehr Ringe erhielt als Tropfen aufgesetzt waren. Und auch bei ihm trat das erst bei späteren Aufsätzen ein, wenn das kapillare Vordringen verlangsamt war und er längere Pausen machen mußte, bis sich der Niederschlag gebildet hatte. Auch bei den Kobaltchromatpräparaten findet man dann oft eine Ausbildung von zwei oder mehr Ringen als von nur einem. Es ist hierbei sehr zu beachten, daß nach der Anlage des „normalen" Rings der kapillare Sog noch nicht aufgehört hat, sondern daß das ganze System noch etwas weiter wächst. Man könnte hierbei eine einfache Verbreiterung des normalen Rings erwarten, der entstand, wenn die Konzentration des Kobaltchromats gewissermaßen die metastabile Grenze erreicht hatte. Aber es ist zu bedenken, daß sich durch die Ausfällung die Restlösung verdünnt. Sie wird dadurch verjüngt, d. h. es ist nun eine gewisse Zeit notwendig, bis sich wieder ein Niederschlag bilden kann. Das erinnert an die rhythmische Kristallisation, obgleich damit nicht unbedingt gesagt werden soll, daß auch hier ein vollkommenes Einspringen in das Kristallgitter das Wesentliche sei. Deiss hat Recht, wenn er sagt, daß es sich hierbei um einen inneren Rhythmus handelt, wenn es dabei auch noch zweifelhaft sein kann, ob die Beziehungen zu den durch

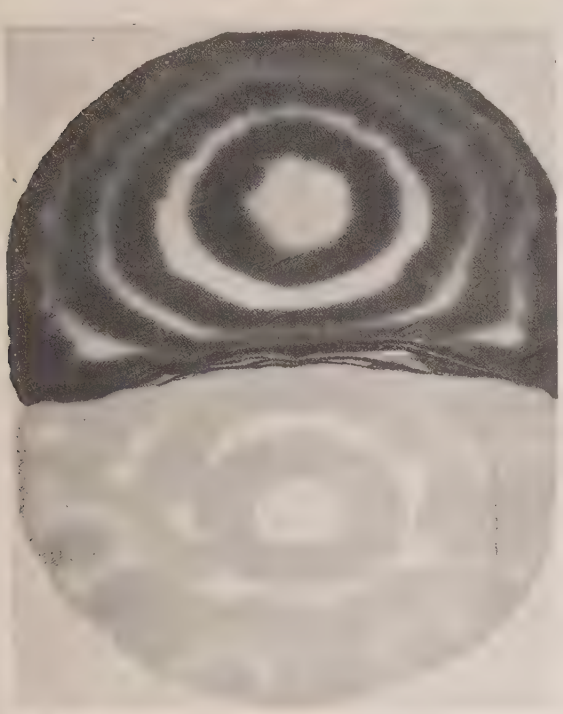


Fig 1. Kobalt- und Chromat-Bänderung. (Linear halbe Größe)

Fig. 2. Einfluß der Konzentration. (Linear halbe Größe)

Fig. 3. Zwei gleichzeitig entstandene Ringsysteme. (Linear halbe Größe)

Fig. 4. Sich kreuzende Ringe. (Linear halbe Größe)

Diffusion entstehenden Silberchromatringen so enge sind, wie er meint.

Hiermit steht ferner im Zusammenhang, daß man überraschenderweise mit dem Aufsatz gleicher Wasserportionen annähernd gleiche Ringabstände erhalten kann. Bei der kreisförmigen (zweidimensionalen) Ausbreitung sollte man ein immer dichteres Zusammenrücken der Ringe nach außen hin erwarten. Aber das zweite Reagens verdünnt sich immer mehr. Damit tritt die Niederschlagsbildung später ein. Beides hält sich etwa das Gleichgewicht. Aus den gleichen Gründen rücken bei den Diffusionspräparaten die äußeren Ringe immer weiter auseinander.

Zusammenfassung.

Ringbildung durch kapillare Wanderung in feuchtem Fließpapier (naß in naß) bei chemischem Umsatz mit langsamer Niederschlagsbildung, wobei die Bildung des zweiten und der späteren konzentrischen Ringe nicht durch wiederholten Tropfenaufsatz des zweiten Reagenses bedingt ist, sondern durch absatzweisen Wasserauftrag. Damit gelingt die störungsfreie Kreuzung von zwei Ringsystemen, die bei Diffusionspräparaten wegen der Störungen durch Keimwirkungen unmöglich ist. Diese störungsfreie Kreuzung ist einer der wenigen Fälle, bei denen z. B. bei fertigen geologischen Vorkommnissen entschieden werden kann, ob Kapillarität oder Diffusion das Wesentliche war. Verwickeltere Verhältnisse, welche E. Deiss beschrieben hat, werden auf eine einfachere Weise zu deuten versucht.

Aus dem Vierjahresplan-Institut für Spektralanalyse und aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München (Vorstand: Prof. G. Scheibe).

Beziehungen zwischen Struktur und Lichtabsorption der reversiblen Polymerisate aus der Pseudoisozyaninreihe.*)

Von W. Hoppe (München). (Eingegangen am 26. Juni 1944)

Fragestellung.

Die vorliegende Arbeit knüpft an eine Veröffentlichung von Scheibe, Müller und Schiffmann[1]) an, in der versucht wurde, Beziehungen zwischen der Konstitution der reversiblen Polymerisate der Pseudoisozyanine und ihrer Lichtabsorption zu finden:

Werden verschiedene Derivate des Pseudoisozyanins in verdünnter wässeriger Lösung an einer Glimmeroberfläche zur Adsorption gebracht, so sind je nach dem untersuchten Fall polymere Banden dieser Adsorptionsschichten meßbar, die jedoch deutlich nach der kurzwelligen oder langwelligen Seite gegenüber der Lage der Bande des Polymerisats desselben Derivates in Lösung verschoben sind. Zur Deutung wurde von Scheibe angenommen, daß diese Verschiebungen durch Abstandsänderungen der Ionen des Polymerisats hervorgerufen werden. Durch die elektrischen Ladungen der Glimmeroberfläche werden für jedes Derivat in der Adsorptionsschicht die gleichen Abstände erzwungen, so daß also eine „Zerrung" bzw. „Pressung" der Farbstoffionen gegenüber dem Polymerisat in Lösung stattfindet.

Es mußte von Interesse sein, diesen Erklärungsvorschlag experimentell durch Abstandsmessungen zu prüfen. Der Feststellung einer gesetzmäßigen Beziehung zwischen Änderung der Struktur und Änderung der polymeren Lichtabsorption dieser Systeme kommt eine allgemeinere Bedeutung zu, da man hoffen kann, so der Deutung der optischen Kopplung und damit auch der Energiefortleitung in den reversiblen Polymerisaten näherzukommen.

Es wurde also eine parallele optische und röntgenographische Untersuchung der verschiedenen Derivate in der festen polymeren Modifikation vorgenommen. Dazu wurde einmal die Lage der polymeren Bande von dünnen eingetrockneten Schichten gemessen und zum anderen Faserdiagramme von gezogenen eingetrockneten Farbstoffen aufgenommen. Aus diesen Diagrammen läßt sich durch Vermessung der Identitätsperiode der Abstand der Molekülebenen in Richtung der Faserachse bestimmen.

Weiter wurde wieder die Lage der Absorption des Glimmeradsorbates als „Normalabsorption" benutzt, d. h. als Absorption eines Polymerisates, bei dem die Abstände für alle untersuchten Derivate die gleichen sind. Da die polymere Bande anisotrop ist und die sie verursachenden Elektronen längs der Fadenrichtung des Polymerisats schwingen, wird es vor allem auf den Molekülebenenabstand in dieser Richtung ankommen, der durch das Glimmergitter auf 4,47 Å festgelegt ist. Die genauen Messungen ergeben für jedes Derivat 2 optische und 2 dazugehörige Abstandsdaten, und zwar:

1. Polymere Absorption und Abstand der Molekülebenen in der Faserachse (4,47 Å) vom Glimmeradsorbat.

*) Zum besseren Verständnis wird gebeten, die zweite Arbeit des Verfassers, beginnend auf S. 27, zuerst zu lesen.

[1]) G. Scheibe, R. Müller und R. Schiffmann, Z. physik. Chem., Abt. B **49**, 324 (1941).

2. Polymere Absorption und Molekülebenenabstand in der Faserachse von der festen polymeren Modifikation.

Die Differenzen der entsprechenden Werte ergeben entsprechend der Fragestellung Verschiebungen der polymeren Bande in Abhängigkeit von Molekülebenenverschiebungen, also die gesuchte Beziehung. Daß die verschiedenen Pseudoisozyaninderivate miteinander verglichen werden können, leuchtet ein, wenn ihr ähnliches physikalisches Verhalten berücksichtigt wird. Wie auf Grund der absoluten Lage der polymeren Banden (zwischen ca. 5700—6000 Å) abgeschätzt werden kann, werden bei verschiedenen Derivaten gleiche Molekülebenenverschiebungen näherungsweise gleiche Bandenverschiebungen hervorrufen. Trägt man also die gefundenen Werte in ein Koordinatensystem ein, so müßten theoretisch die Werte für die verschiedenen Farbstoffe auf einer Kurve liegen, wenn gesetzmäßige Zusammenhänge bestehen.

Fehlerdiskussion.

Bevor auf die experimentelle Durchführung dieser Untersuchung näher eingegangen wird, sollen die hier möglichen Fehlerquellen und Ungenauigkeiten diskutiert werden. Zuerst ist es sicher, daß die durch das Meßverfahren selbst bedingte Fehlergrenze recht hoch ist. Denn sowohl bei den röntgenographischen Messungen, wie bei der Bestimmung der Lageverschiebung der polymeren Bande liegen sehr kleine Effekte vor, die manchmal gerade außerhalb der Fehlergrenze liegen. (Der Resultatwert ist gegeben als Differenz großer Werte.) Noch unangenehmer ist es, daß es von gewissen Derivaten mehrere polymere Modifikationen gibt, wie später gezeigt wird. Da aus experimentellen Gründen für die optische und röntgenographische Untersuchung nicht dieselben Präparate vorliegen können, so ist die Zuordnung der beiden Ergebnisse nicht immer eindeutig: man muß also in manchen Fällen für einen röntgenographisch gefundenen Abstand mehrere zugehörige Wellenlängen der polymeren Absorptionsmaxima in Betracht ziehen.

Außer diesen experimentellen Fehlerquellen gibt es jedoch auch Fehlermöglichkeiten, die in der Methode selbst liegen. So wird durch Messung der Identitätsperiode nur die Änderung des Molekülebenenabstandes in Faserrichtung erfaßt. Seitliche Versetzungsänderungen im Molekülpaket werden nicht angezeigt. Wenn auch, wie schon erwähnt, der für die polymere Bande verantwortliche lineare Oszillator längs der Faserrichtung schwingt, so ist es doch nicht ausgeschlossen, daß auch Abstandsänderungen in anderen Richtungen einen kleinen Einfluß ausüben können. Weitere Bedenken sind grundsätzlich zu erwägen, wenn die Absorption der Glimmeradsorptionsschicht als Normalabsorption angesehen wird:

Es ist anzunehmen, daß die Lage der polymeren Absorption am Glimmergitter außer durch das chromophore System der Einzelionen und ihren Abstand in geringem Maße auch noch vom Einfluß des elektrischen Feldes der Glimmerfläche abhängt, der sich bei den verschiedenen Derivaten energetisch nicht ganz gleich auswirken kann. Ferner: Die polymere Absorption des Glimmeradsorbates entspricht den Annahmen der Absorption eines Polymerisates mit dem Abstand 4,47 Å (abgesehen von dem Einfluß des elektrischen Feldes der Glimmerfläche) allerdings bei näherer Betrachtung auch nicht streng. Denn der Mechanismus der Glimmeradsorption ist nicht so aufzufassen, daß durch das Glimmergitter jedes Ion gezwungen wird, genau die Stelle einer Kaliumlücke des Gitters einzunehmen, sondern es wird durch die Glimmeroberfläche unter allen energetisch möglichen Modifikationen des Polymerisats diejenige begünstigt und zur Abscheidung gebracht, die am günstigsten liegt, der also am ehesten ein Abstand von 4,47 Å zukommt[2]).

Die „Anpassung" des Glimmeradsorbates an den Abstand 4,47 Å hängt also vor allem von der dichten Aufeinanderfolge der möglichen diskreten polymeren Modifikationen des Farbstoffes ab.

Auf Grund dieser experimentellen und methodischen Fehlermöglichkeiten war daher kaum mit einer Darstellungsmöglichkeit der Ergebnisse in Form einer glatten Kurve zu rechnen. Dagegen konnte gezeigt werden, daß ein Nachweis des gesuchten Effektes und seine Festlegung nach Richtungssinn und Größenordnung möglich war.

Experimentelles zur optischen Untersuchung der reversiblen Polymerisate.

Tabelle II gibt eine Übersicht der untersuchten Derivate. Die Absorptionskurven der in verdünnter kolloider Lösung vorliegenden Polymerisate und der Glimmeradsorbate wurden be-

[2]) Diese Deutung der Adsorption des Pseudoisozyanins am Glimmer entspricht dem Mechanismus der isomorphen Verwachsung und der orientierten Abscheidung von Ionenkristallen, wie er durch die Arbeiten von Vollmer und Weber [Z. physik. Chem. **119**, 277 (1926)] und Stranski und Mitarbeitern [Z. physik. Chem., Abt. A **142**, 453, 467 (1929); Z. physik. Chem. Bodenstein-Festband **1931**, 230] vorgeschlagen wurde [s. a. Neuhaus, Z. Kristallgr. **103**, 297 (1941); Angew. Chem. **54**, 525 (1941)]. Unveröffentlichte Versuche zur Adsorption von Pseudoisozyanin an Glimmersorten mit verschiedenen Gitterkonstanten stützen diese Anschauung.

reits in der Dissertation von Schiffmann[3]) gemessen. Die von uns durchgeführten Messungen ergaben im allgemeinen eine Bestätigung seiner Werte.

Betrachtet man die Absorptionskurven der einzelnen Derivate in verschiedenen Konzentrationen der Lösungen und bei verschiedenen Temperaturen, so können wir sie systematisch nach dem Charakter des Absorptionsspektrums in zwei Gruppen einteilen.

Bei der einen Gruppe verhalten sich die Polymerisate physikalisch ganz analog dem normalen Pseudoisozyanin; bei geringen Konzentrationen in Wasser wird nur das Spektrum der Einzelmoleküle erhalten, bei Konzentrationserhöhung über den Polymerisationspunkt hinaus tritt das Absorptionsspektrum des Polymerisats neu hinzu. Hierher gehören alle Derivate, bei denen eine Variierung der Stickstoffalkyle (R_I-, R_{II}-Methyl, Äthyl, Propyl) oder eine Vergrößerung des aromatischen Ringsystems z. B. durch Anellierung von Benzolringen (Beispiel: 5,6-Benzopseudoisozyaninchlorid) vorgenommen wird. Beim Eintrocknen liefern sie feste polymere Formen, die sich mit der Zeit in wasserärmere stabilere Modifikationen umwandeln, denen vollkommen geänderte optische Eigenschaften und Strukturen zukommen.

Bei der zweiten Gruppe, in der wir alle Derivate einreihen können, die aliphatische Alkyle am aromatischen Ringsystem enthalten, tritt eine eigentümliche Umformung des Absorptionsspektrums ein, auf die bereits Schiffmann hinwies. Als Beispiel seien einige Derivate genannt:

6-Methyl-N—N′-diäthylpseudoisozyaninchlorid
6,6′-Dimethyl-N—N′-methyl-äthylpseudoisozyaninchlorid
5,6-Dimethyl-N—N′-diäthylpseudoisozyaninchlorid
5,6,6′-Trimethyl-N—N′-diäthylpseudoisozyaninchlorid
6-Methoxy-N—N′-pseudoisozyaninchlorid
6,6′-Dimethoxy-N—N′-pseudoisozyaninchlorid
6-Methyl-6′-methoxy-N—N′-pseudoisozyaninchlorid
6-Methyl-6′-äthoxy-N—N′-diäthylpseudoisozyaninchlorid.

Die Absorptionskurven von 5,6-Dimethylpseudoisozyaninchlorid und 5,6,6′-Trimethylpseudoisozyaninchlorid[4]) zeigen Fig. 1 und Fig. 2.

Eine sehr verdünnte Lösung (Konzentration 10^{-5} bis 10^{-4} molar) weist das Spektrum der

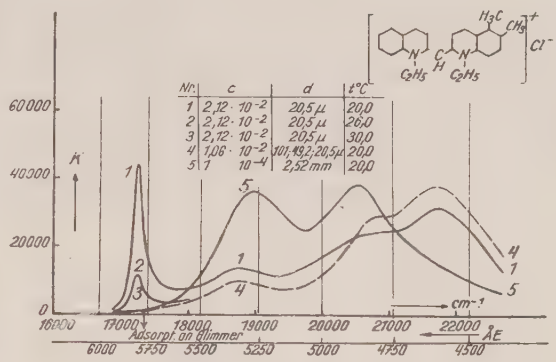


Fig. 1

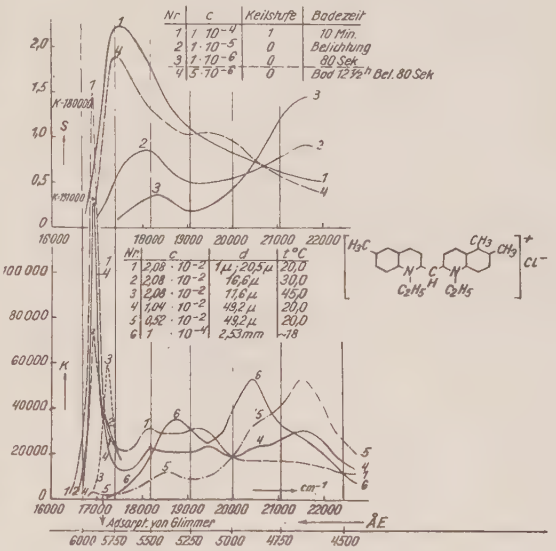


Fig. 2

Fig. 1 und 2. Absorption von 5, 6-Dimethylpseudoisozyaninchlorid und 5, 6, 6'-Trimethylpseudoisozyaninchlorid bei verschiedenen Konzentrationen (entnommen aus der Dissertation von Schiffmann, Technische Hochschule München 1940). Man beachte das breite Absorptionsband bei etwa 4600 Å, das einer neuen kolloiden Modifikation des Farbstoffes zuzuordnen ist. Fig. 2 zeigt das Auftreten von 2 polymeren Modifikationen nebeneinander. (Die Fig. 2, die ebenfalls der Dissertation von Schiffmann entnommen wurde, zeigt gleichzeitig die Eigenschaften dieses Farbstoffes als photographischer Sensibilisator.)

Einzelmoleküle wie im Falle des Pseudoisozyaninchlorids auf. Bei Erhöhung der Konzentration erhält man nicht wie bei Gruppe 1 bei einer bestimmten Grenzkonzentration neben dem Spektrum der Einzelmoleküle die polymere Bande, die die reversible polymere Form in Lösung anzeigt, sondern es tritt bereits bei Konzentrationen von 10^{-3} bis 10^{-2} molar eine wesentliche Umgestaltung der Absorption auf. Es entsteht eine neue Bande von großer Halbwertbreite (1600 cm^{-1}) im kurzwelligen Gebiet. Erst wenn die Konzentration der Lösung weiter erhöht wird, kann auch reversible Polymerisation mit der schmalen langwelligen Absorptionsbande eintreten. Es müssen also irgendwelche optisch

[3]) Schiffmann, Technische Hochschule (Diss. München 1940).
[4]) Entnommen aus der Dissertation Schiffmann.

wirksamen Veränderungen in dem Konzentrationsbereich der monomolekularen Lösung bis zum reversiblen Polymerisat stattgefunden haben. Durch die Röntgenergebnisse kann nun gezeigt werden, daß diese optischen Veränderungen einer weiteren kolloiden Aggregation zuzuordnen sind, die vor der reversiblen Polymerisation auftreten kann und deren Aggregate sich in die reversiblen Polymerisate umwandeln können.

Eine Lösung von 6,6'-Dimethyl-N—N'-methyl-äthyl-pseudoisozyaninchlorid in der Konzentration $1 \cdot 10^{-2}$ molar weist sehr stark die breite intensive Bande (ca. 4600 Å) im blauen Spektralgebiet auf, während die anderen Banden im Spektrum unterdrückt sind. Die Lösung hat gelbliche Farbe und etwas erhöhte Viskosität, die schon auf kolloide Aggregation hinweist. Versetzt man sie mit konzentrierter Ammonsulfatlösung, so fällt der Farbstoff in leichten gelben Flocken aus, die abfiltriert werden können und nach dem mikroskopischen Bild aus feinsten Kristallfäden bestehen. Ihr Absorptionsspektrum ist das gleiche wie das der Farbstofflösung, nur sind die Normalbanden noch weiter unterdrückt und das breite Absorptionsband noch mehr bevorzugt. Die röntgenographische Untersuchung ergibt ein Debye-Scherrer-Diagramm mit einem starken Ring bei einem Netzebenenabstand von etwa 3,7 Å.

Diese Modifikation von 6,6'-Dimethyl-N—N'-methyl-äthyl-pseudoisozyaninchlorid wandelt sich beim Eintrocknen und längerem Lagern über die feste polymere Modifikation oder direkt in die stabile Kristallmodifikation um. Während im besprochenen Beispiel die gelbe feste Modifikation instabiler war als die polymere Modifikation, sind die Stabilitätsverhältnisse beim 5,6,6'-Trimethyl-N—N'-diäthylpseudoisozyaninchlorid gerade umgekehrt. Läßt man diesen Farbstoff in Lösung eintrocknen, so erhält man die feste polymere Form, die sich jedoch bald in die hier durchaus stabile gelbe Modifikation umwandelt. Es können leicht gelbe Farbstoffschichten erhalten werden, bei denen diese Umwandlung nicht ganz durchgeführt ist, die also rot-gelb gefleckt sind. Die gelbe Modifikation kann auch ohne Umweg über die polymere Form direkt aus sehr konzentrierten Lösungen bei höherer Temperatur gewonnen werden.

Es soll erwähnt werden, daß diese beiden Modifikationen auch röntgenographisch an Hand von Faserdiagrammen leicht unterschieden werden können.

Das Bestehen von mehreren kolloiden Aggregationen in solchen Farbstofflösungen ergibt neue Gesichtspunkte zur Erklärung ihres physikalischen Verhaltens. Ihr konzentrationsabhängiges Auftreten wird letzten Endes eine Stabilitätsfrage sein. So existieren in dieser Gruppe Farbstoffe, die nur mehr die gelbe Modifikation zeigen. Auch die eigentümliche Tatsache ist verständlich, daß von gewissen Farbstoffen Glimmerpolymerisate existieren, jedoch keine Lösungspolymerisate und von anderen wieder umgekehrt Lösungspolymerisate und keine Glimmerpolymerisate. Bei der letzten Gruppe, zu der 6-Methyl-N—N'-dimethylpseudoisozyaninchlorid und 6,6'-N—N'-methyläthylpseudoisozyaninchlorid gehören[5]) nehmen wir an, daß die schon in sehr verdünnten Lösungen vorhandene gelbe Modifikation stabil ist, daß die Ausscheidung einer polymeren Form am Glimmergitter nicht mehr möglich ist.

Das in Fig. 2 gezeigte Absorptionsspektrum des 5,6,6'-Trimethyl-N—N'-diäthylpseudoisozyaninchlorids ist auch noch in anderer Hinsicht interessant. Dieser Farbstoff weist nach Schiffmann[6]) zwei Modifikationen des Lösungspolymerisates auf. Wie dem gezeigten Absorptionsspektrum zu entnehmen ist, treten bei konzentrierter Farbstofflösung zwei polymere Banden bei 5803 und 5906 Å auf. Bei steigender Temperatur sinkt das längerwellige Band ab und das kürzerwellige, das also einer energiereicheren polymeren Modifikation zugeordnet werden müßte, wird intensiver. Wir fanden nun, daß bei vorsichtigem Eintrocknen auch zwei feste polymere Modifikationen erhalten werden können (siehe Tabelle II). Trocknet man bei 0° ein, so erhält man jedoch nur das längerwellige Band auf einer Spektralaufnahme von entsprechend hergestellten Präparaten. Stellt man Farbstoffäden bei derselben Temperatur her, so erhält man ebenfalls nur eine feste polymere Form und ein gut ausgerichtetes Faserdiagramm.

Die Existenz von mehreren polymeren Modifikationen — allerdings meist für die feste polymere Form, also nicht für das Polymerisat in Lösung — ist nicht nur bei diesem Farbstoff nachzuweisen.

Mißt man die Lagen der polymeren Bande von N—N'-Diäthylpseudoisozyaninchlorid, eingetrocknet in dünner Schicht an verschiedenen Stellen des Präparates, mit dem Spektrograph photographisch gegen das Quecksilberspektrum, so erhält man verschiedene Werte (Tabelle I).

[5]) Scheibe, Müller und Schiffmann finden bei diesen Derivaten am Glimmergitter ebenfalls eine längerwellige Bande, die als polymere Bande angesprochen werden könnte. Sie unterscheidet sich jedoch sehr stark in ihrer Extinktion und ihrer Halbwertbreite von den Banden der Glimmeradsorbate anderer Derivate, so daß sie wohl einer durch das Glimmergitter abgeschiedenen nicht polymeren Farbstoffmodifikation entsprechen dürfte, was um so wahrscheinlicher erscheint, da feste nichtpolymere Kristallmodifikationen dieses Farbstoffes mit ähnlicher Absorption existieren.

[6]) Siehe Dissertation von Schiffmann.

Tabelle I.

Messung der Lage der polymeren Bande an einem Präparat von Pseudoisozyaninfluorid, eingetrocknet auf einer Quarzoberfläche. (Verschiedene Stellen des Präparates wurden ausgemessen.)

1.	5768 Å	4.	5768 Å
2.	5768 Å	5.	5740 Å
3.	5758 Å	6.	5754 Å

Die Lage der Bande variiert von 5740 bis 5770 Å, der Unterschied liegt weit außerhalb der Fehlergrenze der Messung. Um die zeitliche Abhängigkeit der Bandenlage beim Eintrocknen beobachten zu können, wurden Messungen mit einem Monochrometer und dem Mikroskopphotometer von Leitz vorgenommen. Es ergab sich, daß zuerst die kurzwellige Bande auftrat, die schon bei kurzzeitigem Lagern (ebenso durch gelindes Erhitzen) des Präparates sprungweise verschoben wird. Dabei wurde die polymere Bande breiter und schwächer. Interessant ist, daß bei den Pseudoisozyaninsalzen mit verschiedenen Anionen eine Abhängigkeit dieser Effekte vom Anion festzustellen ist, ähnlich wie auch die Stabilität der festen kristallinen röntgenographischen Fadenpräparate vom Anion abhängig ist.

Auch hier handelt es sich wohl um die Ausbildung mehrerer fester polymerer Modifikationen.

Die Ergebnisse und ihre Diskussion.

In Tabelle II sind die Meßergebnisse zusammengestellt. In den ersten drei Kolonnen befinden sich die Lagen der Bandenmaxima des Polymerisates in Lösung, am Glimmergitter adsorbiert und in der festen Form. Benötigt werden für das Weitere die beiden letzteren Werte. Das Ergebnis der röntgenographischen Messung bringen die beiden nächsten Kolonnen und schließlich enthalten die letzten Spalten noch die aus diesen Daten berechneten Verschiebungen der Bandenlage und des Molekülabstandes in der Faserrichtung. Fig. 3 zeigt eine graphische Darstellung dieser Werte. Um die Fehlergrenzen der Messung anzudeuten und die durch die Unsicherheit der Zuordnung der einzelnen optisch gefundenen polymeren Modifikationen zu der röntgenographisch ausgemessenen Modifikation verursachten Fehler auszuschalten, sind die einzelnen Werte nicht durch Punkte, sondern durch entsprechend große Rechtecke gekennzeichnet. Durch diese Darstellung wird dem Ergebnis der Charakter einer rohen Annäherung an die wirklichen Verhältnisse zugesprochen, was nach den im vorletzten Abschnitt aufgezeigten Fehlermöglichkeiten leicht verständlich erscheint. Eine Darstellung der Abhängigkeit der Lage der polymeren Bande von den Strukturabständen durch Kurven usw. ist nicht möglich. Trotzdem ist eine

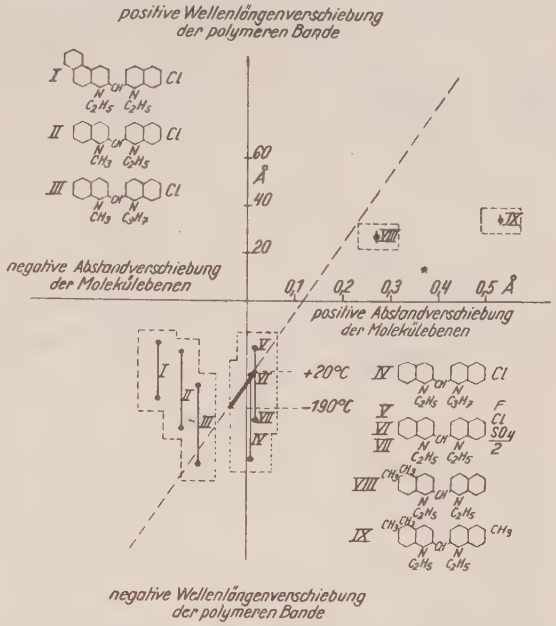


Fig. 3. Zusammenhang zwischen Abstand der Molekülebenen und Lage der polymeren Bande bei verschiedenen Pseudoisozyaninderivaten. Auf der Abszisse sind die röntgenographisch gemessenen Abstandsverschiebungen gegenüber dem Glimmergitterabstand und auf der Ordinate die entsprechenden Verschiebungen der polymeren Bande gegenüber der „Normalabsorption" des Glimmeradsorbates aufgetragen. Die Werte liegen im 2. und 4. Quadranten, wodurch bewiesen ist, daß ein Zusammenhang zwischen Lage der Bande und Abstand der Molekülebenen besteht. Verlängerung (Verkürzung) des Molekülebenenabstandes und langwellige (kurzwellige) Verschiebung der polymeren Bande entsprechen einander. Die Tatsache, daß im 4. Quadranten eine größere relative Bandenverschiebung im Mittel auftritt als im 2. Quadranten, könnte darauf hinweisen, daß eine Verkleinerung des Molekülebenenabstandes die Lage der Bande stärker beeinflußt als eine Vergrößerung.
Durch Messung der Temperaturabhängigkeit der polymeren Bande und des Molekülebenenabstandes wurde dieses Ergebnis kontrolliert. Die Messung an Pseudoisozyaninfluorid zwischen 20° C und —190° C ist im Bild eingetragen. Die strichlierte Verbindungslinie zwischen beiden Meßpunkten, die den Richtungssinn der Verschiebungen angibt, läuft wieder vom 4. in den 2. Quadranten.

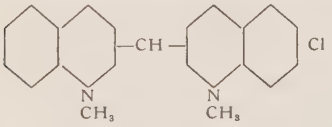
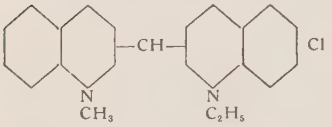
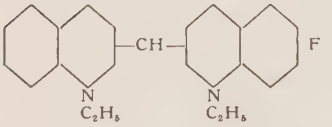
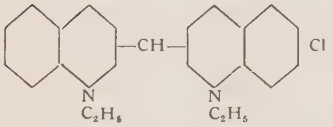
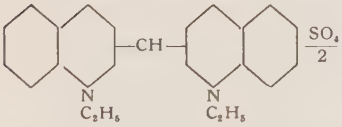
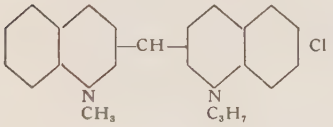
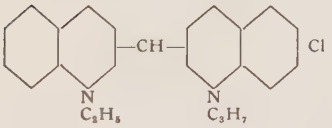
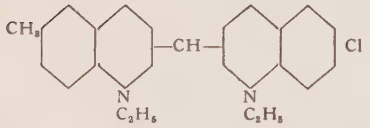
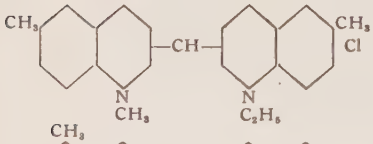
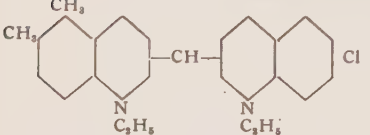
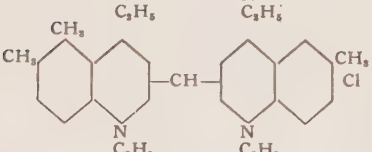
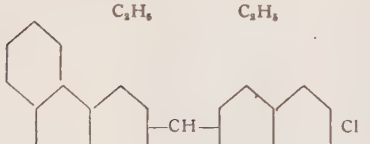
gewisse Gesetzmäßigkeit in der Anordnung der Meßwerte nicht zu übersehen.

Es fällt vor allem auf, daß die Meßwerte praktisch nur im 2. und 4. Quadranten liegen. Das weist auf einen Zusammenhang zwischen Lage der Bande und Abstand der Molekülebenen hin, der wie folgt ausgesprochen werden kann:

1. Eine Verkürzung des Molekülebenenabstandes in Richtung der Fadenachse bewirkt kurzwellige Verschiebung der polymeren Absorption.
2. Eine Verlängerung des Molekülebenenabstandes in Richtung der Fadenachse bewirkt langwellige Verschiebung der polymeren Absorption.

Die Tatsache, daß die auf die Abstandsverschiebung bezogene Bandenverschiebung im 4. Quadranten im Mittel größer ist, könnte durch die Annahme erklärt werden, daß eine Verkleinerung des Molekülebenenabstandes die Lage der Bande stärker verändert als eine Vergrößerung.

Tabelle II.

Chemische Formel	Polymere Absorption in Lösung	Polymere Absorption an Glimmer	Polymere Absorption feste Modifikation	Röntgenographisch ausgemessene Abstände	Röntgenographisch ausgemessene Normalabstände	Verschiebung der polym. Bande gegen Glimmer	Molekülebenenabstandsverschiebg. gegen Glimme
	5712	5790	—	—	—	—	—
	5733	5793	5740—5770	4,34	3,67	—23 bis —53	—0,13
	5726	5790	5740—5770	4,50	3,7	—20 bis —50	+0,03
	5726	5790	5750—5770	4,50	3,68	—30 bis —50	+0,03
	5726	5790	5740	4,50	3,7	—50	+0,03
	5727	5804	5735—5765	4,38	3,7	—40 bis —70	—0,09
	5732	5808	5740—5775	4,48	3,7	—32 bis —68	+0,01
	5781	(5661) *)	5810—5840	4,35	3,5	—	—0,12
	5848	(5670) *)	5847	4,49	3,6	—	+0,02
	5793	5764	5791	4,65	3,6	+27	+0,28
	5803 5905	5837	5760 5872	5,00	3,58	+35	+0,53
	5875	5904	5860—5884	4,29	3,64	—44 bis —20	—0,18

*) Keine polymere Bande siehe Seite 24, Fußnote 5).

Die Temperaturabhängigkeit des Molekülebenenabstandes und der polymeren Bande beim Pseudoisozyaninfluorid.

Es mußte nun von Interesse sein, auf einem vollkommen unabhängigen Weg die hier gefundenen Ergebnisse nachzuprüfen. Das ist möglich, wenn an einem Derivat durch äußere Einflüsse der Molekülebenenabstand geändert wird und die entsprechende Verlagerung der polymeren Bande bestimmt wird.

A. Schöntag[7]) konnte an vielen Pseudoisozyaninderivaten zeigen, daß die Lage der polymeren Bande in geringem Maße temperaturabhängig ist. Das gilt sowohl für das Polymerisat in Lösung wie auch für die feste polymere Form. Es ist also nur erforderlich, zwischen den beiden Temperaturgrenzen die Verschiebung der polymeren Bande und die Molekülebenenabstandsverschiebung zu messen und der gesuchte Zusammenhang ist gegeben. Gemessen wurden bei der Temperatur der flüssigen Luft und bei Zimmertemperatur Pseudoisozyaninfluoridpräparate, die sich für die Röntgenuntersuchung ausgezeichnet ausgerichtet herstellen lassen. Die Präparate wurden mit wenig sehr niedrig schmelzendem Fett getränkt (um eine Wasserabgabe im Vakuum der Tieftemperatur — Röntgenkamera zu verhindern) und an die lang ausgezogene Spitze eines Dewargefäßes befestigt, die als Präparatträger in einer Hochvakuum-Debye-Scherrer-Kamera dient. Das Dewargefäß kann mit flüssiger Luft gefüllt werden, wodurch die Abkühlung des Präparates auf —190° C erfolgt. Gleichzeitiges Evakuieren der Kamera verhindert die Vereisung des Präparates durch Luftfeuchtigkeit. Um die Einflüsse der Filmschrumpfung auf die Vermessung der kleinen Abstandsänderungen auszuschalten, wurden beide Aufnahmen nebeneinander auf einen Film aufbelichtet. Die Messung der Abstandsänderung der Molekülebenen in der Fadenachse erfolgte wie üblich durch Messung der Schichtlinien. Die optische Messung erfolgte durch A. Schöntag an dünnen eingetrockneten Schichten.

Es ergab sich, daß beim Abkühlen eine Verkürzung des Molekülebenenabstandes um 0,1 Å erfolgte, dem eine Wellenlängenänderung der polymeren Bande nach dem kurzwelligen Gebiet um 25 Å entsprach. Wie auch Fig. 3 zeigt, stimmen diese Werte nicht nur nach dem Richtungssinn, sondern auch in der ungefähren Größe der einander zugeordneten Verschiebungen mit dem früheren Ergebnis überein, so daß also der gesuchte Zusammenhang zwischen der polymeren Lichtabsorption und der Abstandänderung der Molekülebenen auf zwei voneinander unabhängigen Wegen als nachgewiesen gelten kann.

Zusammenfassung.

Es sollte festgestellt werden, in welcher Weise eine systematische Änderung der Struktur der in den Arbeiten von G. Scheibe und Mitarbeitern untersuchten reversiblen Polymerisate aus der Pseudoisozyaninreihe auf die Lage der polymeren Absorption von Einfluß ist. Diese Frage ist ebenso wie die Frage der Strukturklärung selbst von großem Interesse, da man durch ihre Beantwortung hoffen kann, der theortetischen Deutung des allgemein interessierenden Phänomens der Energiefortleitung in diesen Gebilden näher zu kommen.

Das Ergebnis, das auf zwei unabhängigen Wegen erreicht wurde, läßt sich kurz in folgenden Sätzen aussprechen:

Eine Verkürzung (Verlängerung) des Molekülebenenabstandes in Richtung der Fadenachse bewirkt kurzwellige (langwellige) Verschiebung der polymeren Adsorption.

Verkürzung des Molekülebenenabstandes dürfte eine stärkere Verschiebung der polymeren Bande hervorrufen als Verlängerung.

Nebenbei konnte die bei einer gewissen Gruppe von Pseudoisozyaninderivaten zwischen dem Konzentrationsgebiet der monomolekularen und der polymeren Lösung auftretende charakteristische Veränderung des Absorptionsspektrums durch das Auftreten einer weiteren kolloiden (gelben) Modifikation des Farbstoffes erklärt werden.

[7]) A. Schöntag, Unveröffentlichte Versuche.

Aus dem Vierjahresplan-Institut für Spektralanalyse und aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München (Vorstand: Prof. G. Scheibe).

Röntgenuntersuchungen zur Struktur der reversiblen Polymerisate aus der Pseudoisozyaninreihe.

Von W. Hoppe (München). (Eingegangen am 26. Juni 1944)

Einleitung: Farbstofflösungen können — ähnlich wie Seifenlösungen — überaus leicht kolloide Systeme bilden, die in ihrem Verhalten von dem der monomolekularen Lösungen stark abweichen. So tritt häufig eine Änderung ihrer Farbe oder des Absorptionsspektrums auf, die bis zu seiner vollkommenen Umgestaltung führen kann[1]). Zur Klärung dieser durch die Aggre-

[1]) G. Scheibe, Kolloid-Z. 82, 1 (1938).

gation hervorgerufenen Lichtabsorptionsänderungen ist die Kenntnis der Struktur der Kolloide erforderlich. Besonders eigentümliche Veränderungen dieses physikalischen Verhaltens zeigen bestimmte Farbstoffe, die Pseudoisozyanine, die in einer Reihe von Arbeiten von G. Scheibe und Mitarbeitern[2]) untersucht wurden. Im folgenden soll die Untersuchung des Feinbaues dieser Kolloide durch Röntgenstrahlen, die in einer vorhergehenden Arbeit[3]) begonnen wurde, fortgesetzt werden.

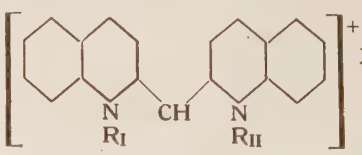
Die strukturelle Untersuchung von Kolloiden stößt auf Schwierigkeiten. Die Anwendung der klassischen Methode der Strukturuntersuchung mit Röntgen- und Elektronenstrahlen, bei der die Wellenlänge als kommensurables Maß für die Atomabstände dient und die daher direkte und absolute Abstandsmessungen erlaubt, ist in ihrem Anwendungsbereich hier sehr beschränkt. Es ist zwar möglich, von gut ausgebildeten Einkristallen bei entsprechendem Zeit- und Arbeitsaufwand auch bei komplizierteren Molekülen deren Anordnung und Lage bis in die Einzelheiten der Elektronendichte der einzelnen Atome zu klären, jedoch sinken diese Möglichkeiten bekanntlich außerordentlich, wenn wie bei kolloiden Aggregationen bestenfalls ein Haufen sehr kleiner ungeordneter Kristalle vorliegt. Selbst die erste Frage einer Strukturuntersuchung, ob überhaupt das Kolloid geordnet aufgebaut ist, läßt sich nicht immer eindeutig entscheiden. Denn z. B. das Auftreten von eindimensionalen Kristallen, bei denen also eine Ordnung der Bausteine nur in einer Raumrichtung vorliegt, ist nicht ohne weiteres vom amorphen, also vollkommen ungeordneten Zustand zu unterscheiden. Eine weitere Schwierigkeit ist bei direkter röntgenographischer Untersuchung kolloider Lösungen rein experimenteller Natur. Die Röntgenbeugung ist ein Masseneffekt, es streut außer der zu untersuchenden Substanz auch das Lösungsmittel, das ja in wesentlich größerer Konzentration vorliegt als die gelöste Substanz. Seine diffuse Streuung kann ihre Röntgenreflexe in ungünstigen Fällen überdecken.

Alle anderen physikalisch-chemischen Methoden, wie Bestimmungen des Verteilungsgleichgewichtes in Lösungen, der Leitfähigkeit, Viskosität, osmotische und Diffusionsmessungen, können prinzipiell nur die Größe und Form der Kolloide bestimmen und geben darüber hinaus höchstens noch eine Übersicht durch thermodynamische Betrachtungen über die wirkenden Kräfte.

Bei Vorliegen von sterisch relativ einfach gebauten Aggregationen — wie sie etwa in kolloiden Seifenlösungen vorliegen — ist eine Strukturklärung noch aussichtsreich und es liegen in solchen Fällen auch zahlreiche Arbeiten vor. Jedoch über die Struktur kolloider Farbstofflösungen ist noch sehr wenig bekannt, was bei dem komplizierten Aufbau des als Baustein dienenden Moleküls und damit wohl auch des ganzen Aggregates verständlich erscheint. Wenn, wie eingangs erwähnt, eine Kenntnis der Struktur dieser Farbstofflösungen erforderlich ist, um der Deutung der Lichtabsorption solcher Aggregate nähertreten zu können, so gibt uns andererseits gerade die Möglichkeit, entsprechend der Farbigkeit der vorliegenden Körper Absorptionsmessungen durchführen zu können, eine neue Methodik zur Feinstrukturbestimmung in die Hand. Es kann im folgenden gezeigt werden, daß durch Kombination von röntgenographischen Methoden mit optischen Messungen an Aggregaten, deren als Bausteine dienende Moleküle außerdem noch systematisch chemisch in ihrem Gerüst variiert werden, in den vorliegenden günstigen Fällen eine weitgehende Bestimmung des Aufbaues des Farbstoffkolloides möglich war. Darüber hinaus ließen sich auch Beziehungen zwischen der Struktur und der Lichtabsorption der untersuchten Systeme finden.

Die untersuchten Farbstoffe und ihre wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften.

Untersucht wurden die „reversiblen Polymerisate" einer gewissen Farbstoffgruppe, der Pseudoisozyanine, die durch die Arbeiten von G. Scheibe und Mitarbeitern bekannt geworden sind. Farbstoffe dieser Klasse haben die allgemeine Formel:



R_I, R_{II} sind Alkylgruppen, im allgemeinen Methyl, Äthyl, Propyl eventuell auch Benzyl. Außerdem können an den Chinolinringen an beliebiger Stelle Alkylgruppen (Methyl-, anellierte Benzolringe) hängen. Der Farbstoff bildet ein Kation, die entsprechende negative Ladung trägt das Anion X.

Es seien die wichtigsten Eigenschaften der Pseudoisozyanine nach den erwähnten Arbeiten hier kurz zusammengestellt:

Die Farbstoffsalze sind in Alkohol sehr leicht löslich. Solche verdünnten Lösungen zeigen das Ab-

[2]) G. Scheibe, St. Hartwig, R. Müller, Z. Elektrochem. **49**, 383 (1943); G. Scheibe, R. Müller, R. Schiffmann, Z. physik. Chem., Abt. B **49**, 324 (1941). Frühere Arbeiten siehe Literaturverzeichnis in Kolloid-Z. **95**, 265 (1941).

[3]) W. Hoppe, Kolloid-Z. **101**, 300 (1942).

sorptionsspektrum des Einzelmoleküls. Gehen wir zu höheren Konzentrationen über, so läßt sich zwar nachweisen, daß Aggregatbildung auftritt, die jedoch nicht optisch wirksam ist, also sich nicht im Absorptionsspektrum äußert. Anders ist es jedoch, wenn wir zu wässerigen Lösungen übergehen. Auch hier finden wir in verdünnten Lösungen das Spektrum des Einzelmoleküls. Bei Konzentrationserhöhung tritt jedoch bei einigen Derivaten, z. B. bei N—N'-Diäthylpseudoisozyaninchlorid, plötzlich eine sprunghafte Steigerung der Viskosität auf, die auf eine Aggregation der Moleküle hinweist. Bei derselben Grenzkonzentration finden wir gleichzeitig eine neue, ungewöhnlich schmale längerwellige Bande im Absorptionsspektrum. Ihre geringe Halbwertbreite deutet an, daß der sie verursachende Elektronensprung sehr ungestört sein muß. Außerdem zeigt die kolloide Lösung Resonanzfluoreszenz in dieser Bande.

Der Übergang von der kolloiden zur molekularen Lösung läßt sich außer durch Konzentrationsänderung auch durch Temperaturänderung bewirken. Wegen dieser leichten reversiblen Überführungsmöglichkeit vom polymolekularen Gebilde zum Einzelmolekül wird diese Erscheinung von Scheibe auch als „reversible Polymerisation" bezeichnet. Die weiteren physikalischen Untersuchungen dieser Aggregate hatten ergeben:

1. Die neue schmale Bande in Absorption und Fluoreszenz gehört nicht zum Einzelmolekül, sondern zum gesamten Farbstoffaggregat, das also als Absorptions- und Fluoreszenzeinheit wirkt[4]).
2. Die Kolloide sind Polyionen und haben die Gestalt langer, geordnet aufgebauter Fäden mit einer Länge bis 0,1 mm und einer Dicke von wenigen Ångström-Einheiten. Sie lassen sich durch Strömung ausrichten. Das für die Lichtabsorption in der polymeren Bande und für die Resonanzfluoreszenz verantwortliche Elektronensystem kann nur in Richtung der Fäden schwingen[5]).
3. Von dem reversiblen Polymerisat aufgenommene Lichtenergie ist an jeder Stelle des polymeren Fadens verfügbar, es muß eine verlustlose und strahlungslose Energiefortleitung im Aggregat angenommen werden[6]).

Wir haben es also hier mit einer ganz neuen Form der Beeinflussung der Lichtabsorption durch die Umgebung zu tun, bei der eine entsprechende neue Absorption erst durch die „reversible Polymerisation" zu höhermolekularen Gebilden geweckt wird.

Es erhebt sich sogleich die Frage, ob wir es hier mit einem interessanten Einzelfall zu tun haben oder ob nicht auch sonstige geordnete Aggregation — außer der Bildung höhermolekularer kolloider Gebilde — auch Kristallisation zu einer Absorption führen kann, die dem ganzen Aggregat gehört. Es wäre dies durchaus denkbar, da ja die reversiblen Polymerisate der Pseudoisozyaninderivate im geometrischen Sinn als eindimensionale Kristalle aufzufassen sind, während wir es bei den normalen Kristallen mit dreidimensional geordneten, also sehr ähnlich gebauten Körpern zu tun haben. Es ist wohl auch im komplizierteren Falle der Kristallbildung nicht notwendig, daß die optische Kopplung zu so schmalen Absorptionsbanden wie bei den „reversiblen Polymerisaten" führt; entsprechend der größeren Störmöglichkeit im enggepackten Kristallgitter erscheinen breitere Absorptionsbanden durchaus verständlich. Leider bestehen zur Zeit wenig experimentelle Möglichkeiten zum Entscheid solcher Fragen. In Farbstoffkristallen tritt zwar häufig eine sehr starke Veränderung des Absorptionsspektrums auf, die bisweilen die Farbe des festen Körpers im Vergleich zur Farbe der Lösung vollkommen ändert[7]). Selbst zwischen einzelnen Kristallmodifikationen eines Farbstoffes können derart starke Farbänderungen auftreten, jedoch fehlt es vorläufig noch an Kriterien, um festzustellen, ob es sich um eine Absorption des Gesamtkristalls oder um die veränderte Absorption der Einzelmoleküle handelt.

Die Tatsache, daß in den „reversiblen Polymerisaten" mit der neu auftretenden Absorption gleichzeitig eine strahlenlose und verlustlose Energiefortleitung eintritt, die auch in anderen Fällen nachgewiesen oder vorgeschlagen[8]) wurde und der eine allgemeinere Bedeutung zukommt, erhöht noch das Interesse an diesen Fragen.

Der Übergang von der polymeren Lösung zur röntgenographisch untersuchbaren kristallinen Modifikation.

Während für die optische Untersuchung aus experimentellen Gründen eine kolloide Lösung des Polymerisates vorliegen soll — und auch die Arbeiten von Scheibe und Mitarbeitern vor allem das Verhalten solcher Lösungen beschreiben, sind für die eingehendere Röntgenuntersuchung möglichst konzentrierte Präparate, am besten jedoch feste (kristallisierte) Stoffe erforderlich, deren Dicke eine Absorptionsuntersuchung nicht mehr erlaubt. Es muß also zuerst der Nachweis erbracht werden, daß bei diesem Übergang von der verdünnten Lösung zum eingetrockneten Farbstoff (natürlich in der geeigneten Kristallmodifikation) die wesentlichen physikalischen Eigenschaften des Polymerisats erhalten bleiben.

Wir wollen versuchen, uns diesen Übergang einmal vorzustellen:

[4]) Siehe G. Scheibe, Kolloid-Z. **82**, 1 (1938).
[5]) Siehe G. Scheibe, Angew. Chem. **52**, 531 (1939); Z. Elektrochem. **47**, 73 (1941); G. Scheibe, R. Müller und R. Schiffmann, Z. physik. Chem., Abt. B **49**, 324 (1941).
[6]) G. Scheibe, A. Schöntag und F. Katheder, Naturwiss. **27**, 499 (1939); F. Katheder, Kolloid-Z. **92**, 299; **93**, 28 (1940).
[7]) Als Beispiel kann Chinolinrot (N, N'—Methylen—2,2'—Dichinolyl)—monomethinzyaninchlorid) angeführt werden.
[8]) Siehe z. B. F. Möglich, R. Rompe und N. W. Timoféeff-Ressowsky, Naturwiss. **30**, 409 (1942).

Wie durch Leitfähigkeitsmessungen[9]) und thermodynamische Betrachtungen[9]) in den zitierten Arbeiten Scheibes gefolgert wurde, vereinigen sich zuerst die einzelnen Farbstoffkationen zu geldrollenförmig strukturierten Polyionen, während die Anionen zumindest teilweise ihre Beweglichkeit beibehalten. Im Absorptionsspektrum ändert sich hierbei die Lage der Banden der Einzelmoleküle wenig, und als neu tritt nur die schmale polymere Bande auf. Anders ist dies aber, wenn wir die Konzentration weiter erhöhen und zum festen (kristallisierten) Polymerisat übergehen. Die reine Kationordnung zu Polyionen ist nicht mehr möglich, es muß aus elektrostatischen Gründen ein Einbau der Ionen in das Gesamtaggregat erfolgen. Dabei ist es nicht gesagt, daß dieser Einbau gleich in Form eines dreidimensionalen Gitters erfolgt. Als Vorstufe können sich eindimensionale (fibrillardisperse) und zweidimensionale (lamellardisperse) Aggregate ausbilden. Wesentlich ist jedoch dabei, daß die Struktur des Bausteins dieser Gebilde, nämlich des eindimensionalen Polyionfadens, in seinen Grundzügen erhalten bleibt, mit anderen Worten, daß bei der Kristallisation nicht ein vollkommener Umbau der Struktur erfolgt. Nur in diesem Fall ist ein Schluß von der Struktur des Kristalles auf den Bau des Polymerisats in verdünnten Lösungen zulässig, nur dann erscheint seine Strukturklärung im Rahmen dieser Fragen sinnvoll.

Wie im nächsten Abschnitt folgt, deutet schon der Charakter der erhaltenen Röntgenfaseraufnahmen darauf hin, daß ein solcher vollkommener Umbau der Struktur nicht stattgefunden haben kann. Daß aber auch die optischen Eigenschaften beim Übergang zum festen (kristallisierten) Aggregatzustand erhalten bleiben können, soll im folgenden gezeigt werden.

Nach G. Scheibe[10]) bleibt die polymere Bande etwas verbreitert und verschoben erhalten, wenn eine wässerige Lösung des Farbstoffes in dünner Schicht eintrocknet. Ebenso wichtig ist der Befund, daß bei einer z. B. durch Reiben zwischen Glasplatten ausgerichteten Lösung nach dem Eintrocknen, also nach dem Übergang zum festen Polymerisat, die Ausrichtung der polymeren Bande bestehen bleibt, denn er beweist, daß sich am Charakter des linearen, anisotropen Oszillators, der für die Absorption dieser Bande verantwortlich ist, nichts geändert hat. Drückt man eine hochkonzentrierte Gallerte von Pseudoisozyaninchlorid, die ausweislich der Röntgenaufnahme bereits Kristallite dieser Modifikation enthält, zwischen zwei Glasplatten aus, schließt die Farbstoffgallerte durch Kanadabalsam luftdicht ab, so erhält man nach einiger Zeit durch Rekristallisation ausgezeichnet parallel zueinander ausgerichtete dünne Aggregate dieser Kristallfäden, die optisch untersuchbar sind. Fig. 2 zeigt die Photometerkurve einer Absorptionsaufnahme eines solchen Aggregates im linear polarisierten Licht, einmal mit der Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors parallel zur Ersteckungsrichtung, einmal normal dazu. In Fig. 1 ist zum Vergleich das Absorptionsspektrum einer polymeren Lösung desselben Farbstoffes wiedergegeben. Fig. 3, 4 und 5 zeigen Mikroaufnahmen der untersuchten Farbstoffaggregate. Zu Fig. 2 ist zu bemerken, daß hier das typische Spektrum eines Kristalles vorliegt. Das gesamte Absorptionsspektrum ist umgewandelt und ist je nach der Einstellung der Schwingungsrichtung des linear polarisierten Lichtes zur Hauptabsorptionsrichtung des Kristalles verschieden. Bei Beurteilung einer solchen Absorption muß berücksichtigt werden, daß in Kristallen durch die geordnete dreidimensionale Anordnung nach den Gesetzen der Kristalloptik die Absorption des einzelnen Oszillators in sehr komplizierter Weise mit der Absorption des Gesamtkristalls zusammenhängt und Vorsicht bei eventuellen weitergehenden Schlüssen geboten ist. Trotzdem ist die Ähnlichkeit der beiden Absorptionen in Fig. 1 und Fig. 2 so groß, daß nicht von einem Zufall gesprochen werden kann. Die aus den polymeren Fäden der kolloiden Lösung entstehenden „Kristallfäden" können auch direkt optisch sichtbar gemacht werden. So kann es gelingen, in Luftblasen, die in solcher zu dünner Schicht ausgepreßter konzentrierter Gallerte wandern, in günstigen Fällen das Netzwerk dieser Fäden zu sehen. Sehr schön treten diese Fäden auf, wenn man den kristallisationshemmenden und polymerisationsbegünstigenden Einfluß des Wassers etwas schwächt, indem man Lösungen z. B. von Pseudoisozyaninsulfat in Gemischen von Wasser und Azeton verwendet. In diesem Fall erhält man diese Fäden auch in verdünnten Lösungen nicht kolloid, sondern so groß, daß sie bequem mikroskopisch sichtbar sind (siehe Fig. 6).

Es bestehen also auch feste Modifikationen, die „polymere" Eigenschaften haben, bei denen also nicht nur der räumliche Bau, sondern auch die polymere Absorption erhalten bleibt. Allerdings alle Eigenschaften bleiben bei diesem Übergang von der kolloiden Lösung zum Kristall nicht erhalten; die Resonanzfluoreszenz tritt nicht mehr auf, an ihrer Stelle finden wir jedoch selektive Streuung[11]) bzw. (bei dünnen Schichten) selektive Reflexion[11]). Man kann nun versuchen,

[9]) G. Scheibe, Kolloid-Z. 82, 1 (1938); H. Ecker, Kolloid-Z. 92, 35 (1940).

[10]) G. Scheibe, Angew. Chem. 50, 212 (1937).

[11]) Unveröffentlichte Versuche von G. Scheibe und A. Schöntag.

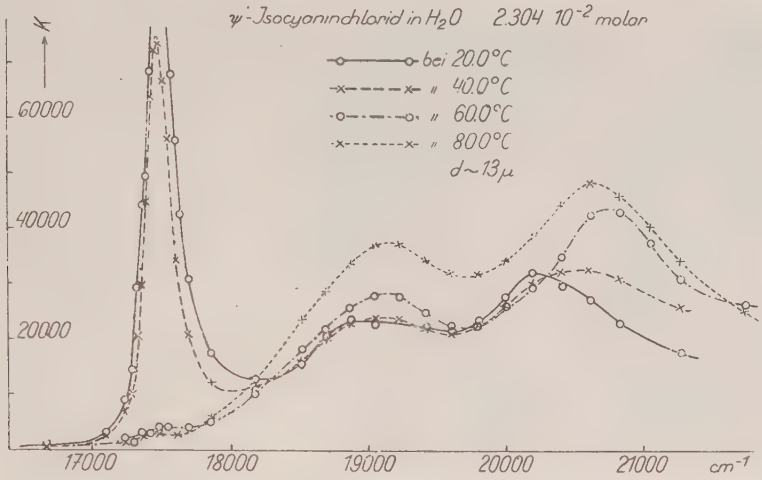


Fig. 1. Absorptionsspektrum von Pseudoisozyaninchlorid polymer flüssig. [Nach Ecker, Kolloid-Z. **92**, 35 (1940).]

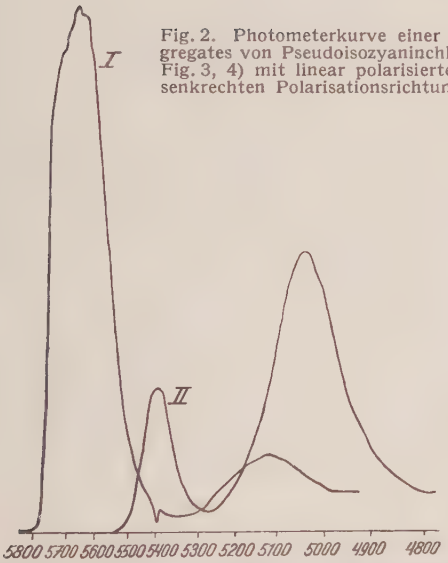


Fig. 2. Photometerkurve einer Spektralaufnahme eines Aggregates von Pseudoisozyaninchlorid polymer kristallin (siehe Fig. 3, 4) mit linear polarisiertem Licht in zwei zueinander senkrechten Polarisationsrichtungen.

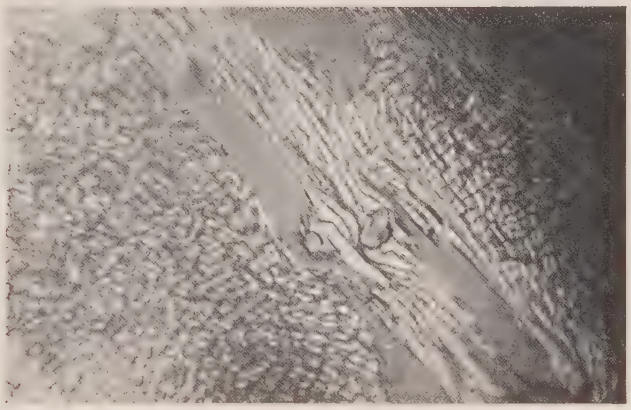


Fig. 4a

Fig. 3. Mikroaufnahmen von Aggregaten von Pseudoisozyaninchlorid, entstanden durch Rekristallisation einer hochkonzentrierten Gallerte zwischen Glasplatten. Bei Fig. 3 lag das Präparat zwischen gekreuzten Nikols. Das Bild zeigt durch die gleichmäßige Aufhellung der unter 45° zur Auslöschrichtung stehenden Aggregate ihre Parallelausrichtung.

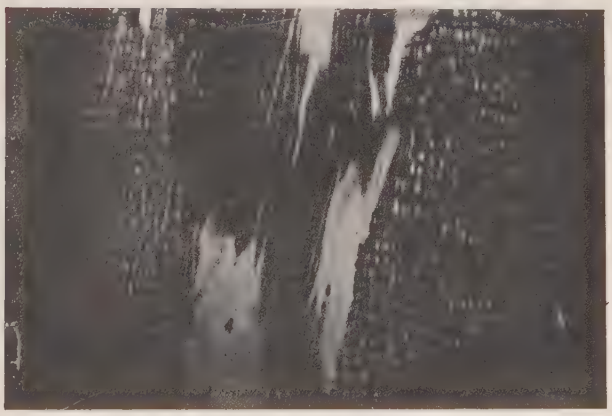


Fig. 4b

Fig. 4. Dieselben Aggregate wie in Fig. 3 mit stärkerer Vergrößerung aufgenommen. Man beachte wieder in Fig. 4b (gekreuzte Nikols) die Parallelausrichtung, die nur an Stellen, wo sich Hindernisse (Fremdkörper) befinden, gestört ist.

Fig. 5. Aggregate von Pseudoisozyaninchlorid, nicht polymer. Nach längerem Lagern und teilweisem Austrocknen lagern die Präparate von Fig. 3, 4 in andere stabile, nicht polymere Kristallmodifikationen um, die ein vollkommen geändertes Absorptionsspektrum aufweisen.

experimentell nachzuweisen, daß die in dünnen Schichten vorliegende Modifikation mit optisch nachgewiesener polymerer Absorption identisch ist mit der nach Eintrocknen in dickeren Schichten röntgenographisch untersuchten Kristallmodifikation. Dieser Nachweis ist jedoch nicht ganz einfach exakt zu führen. Denn die Röntgenuntersuchung dieser dünnen, nur wenige Ångström-Einheiten dicken Farbstoffschichten stößt auf Schwierigkeiten. Da außer dem Farbstoff immer auch die Unterlage die Röntgenstrahlen streut, die aus mechanischen Gründen wesentlich dicker ist, verschwinden die schwachen Reflexe in der Untergrundschwärzung. Wollen wir trotzdem brauchbare Aufnahmen erhalten, so müssen wir:

1. streng monochromatische Röntgenstrahlen verwenden,
2. die Unterlage möglichst schwach streuend machen.

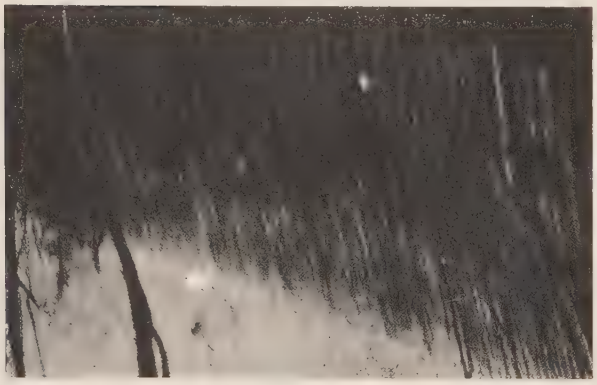


Fig. 6a

Forderung 1 ist unschwer durch Monochromatisierung des Röntgenstrahls an Kristallflächen zu erfüllen. Zur Erfüllung der Forderung 2 versuchten wir zuerst allerdings erfolglos sehr dünne Glimmer- und Glasunterlagen zu verwenden (z. B. Glaskapillaren mit $^1/_{100}$ mm Wandstärke, Markkapillaren, auf deren äußeren Oberflächen die Substanz aufgebracht wurde). Schließlich kamen wir doch zum Ziel, indem wir eine Präparationsmethodik der Übermikroskopiker auf unser Problem übertrugen. Im Elektronenmikroskop werden als Objektträger 0,3 mm² große und etwa 100 Å dicke Kollodium- oder Zaponlack-

Fig. 6b

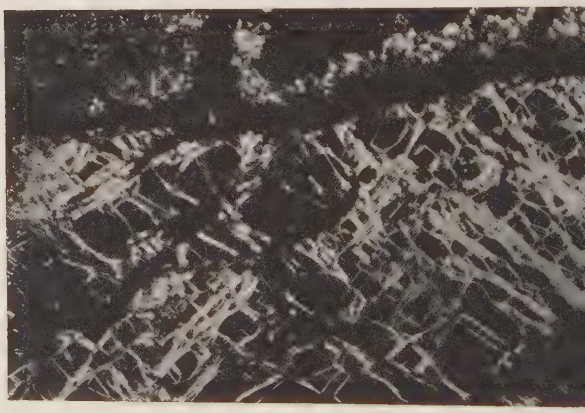


Fig. 6c

Fig. 6a—c. Mikroaufnahmen von polymer kristallinen Pseudoisozyaninfäden, ausgefällt aus Azeton—Wasser. Durch Zusatz von Azeton zu Lösungen von Pseudoisozyaninfarbstoffen läßt sich die polymerisationsbegünstigende Wirkung des Wassers beliebig herabsetzen, so daß optisch gut untersuchbare Kristallfäden in der polymer kristallinen Modifikation erhalten werden. Sie weisen das Spektrum von Fig. 2 auf, die polymere Bande tritt nur auf, wenn der elektrische Vektor parallel der Fadenrichtung schwingt. Im Präparat von Fig. 6a sind die Fäden in die Lösung hineingewachsen und großenteils gut parallel ausgerichtet. Fig. 6b zeigt dieselben Fäden und Fig. 6c ein Kristallfadengewirr zwischen gekreuzten Nikols.

folien verwendet, die gut für die Elektronen durchlässig sind und nach einer bestimmten Technik[12]) hergestellt werden können. Es gelang uns, diese Folien mit einem Durchmesser von einigen Millimetern zu erhalten und als extrem dünne und auch optisch ausgezeichnete Träger für die dünnen Farbstoffschichten zu verwenden. Ihre geringe Streufähigkeit ist außer durch ihre geringe Dicke durch ihren Aufbau als organische Substanz aus leichten, daher wenig streuenden Atomen bedingt. Ihre mechanische Festigkeit ist gut.

Ausgerichtete dünne Farbstoffschichten, die darauf aufgebracht wurden, ergaben Röntgenaufnahmen, in denen der stärkste Reflex gerade noch sichtbar war und dieselbe Lage hatte wie bei den Aufnahmen der für die Röntgenuntersuchung geeigneten dickeren Präparate. Jedoch auch diese Schichten hatten immer noch etwa 1000 Å Dicke. Die Fortführung dieser Untersuchungen und ihre Ergänzung durch Elektronenbeugung an noch dünneren bis molekularen Schichten wäre wünschenswert und ist in Aussicht genommen.

Die Strukturbestimmung.

Die zu den weiteren Röntgenaufnahmen verwendeten Präparate waren meist durch langsames Eintrocknen einer polymeren Lösung hergestellt. Ihre Dicke betrug wenige hundertstel Millimeter bis $^1/_2$ mm. Durch Ziehen von Fäden aus zäher Farbstoffgallerte und nachfolgendes Eintrocknen konnten auch ausgerichtete Präparate gewonnen werden (Ausrichtung der langen polymeren Fäden in die Fadenrichtung), die in einigen Fällen die Aufnahme von sehr vollkommenen Faserdiagrammen gestatteten.

Es muß hier bemerkt werden, daß durch die Unmöglichkeit, diese dicken Schichten noch optisch zu kontrollieren, natürlich nicht ausgeschlossen werden kann, daß in den röntgenographisch untersuchten Präparaten kleine Strukturänderungen auftreten und wir nicht direkt die polymer feste Modifikation vor uns haben. Bei dem Modifikationsreichtum, den organische Substanzen und vor allem auch Farbstoffkristalle aufweisen können, ist das nicht ausgeschlossen. Wie später gezeigt werden kann, gibt es auch von manchen polymerisierten Pseudoisozyaninderivaten eine ganze Anzahl von festen polymeren Modifikationen, die sich nur sehr wenig voneinander unterscheiden. Wie sich solche möglichen Strukturänderungen bei unseren dicken Präparaten optisch auswirken werden, ist unbekannt; groß können diese Molekülverschiebungen aber nicht sein, denn wenn eine tiefergreifende Strukturänderung nach dem Eintrocknen der Präparate auftreten würde, müßten durch ihre sekundäre Entstehung andere und kompliziertere Faserdiagramme auftreten. Man kann tatsächlich solche komplizierte Diagramme auch beobachten, denn die untersuchten polymeren festen Modifikationen sind alle instabil und wandeln sich mit der Zeit (oder durch Tempern der Präparate) in stabile Modifikationen um, in denen ein vollkommener Umbau der Struktur erfolgt ist. Wir erhalten dann zusammengesetzte Spiralfaserdiagramme, was man nach dem Umwandlungsmechanismus der Präparate leicht verstehen kann. Diese stabilen Modifikationen haben mit der polymer festen Modifikation strukturmäßig gar nichts mehr zu tun, sie zeigen überdies auch optisch ein ganz anderes Verhalten.

Es kann also schon rein röntgenographisch aus der Art des auftretenden Faserdiagrammes — unbeschadet der in dem letzten Abschnitt nach optischen Untersuchungen gemachten Aussagen über die Existenz und die optischen Eigenschaften einer festen kristallinen polymeren Modifikation — auf den Zusammenhang der aufgefundenen Kristallstruktur mit der reversibel polymeren Form geschlossen werden.

Im allgemeinen kann aus einem Röntgendiagramm, vor allem aus dem Diagramm eines komplizierten organischen Kristalls, ohne weiteres gar nichts ausgesagt werden. Erst eine systematische Kristallstrukturanalyse führt zu einer Kenntnis der Lage der Moleküle. Etwas günstiger liegt der Fall, wenn ein Schichtengitter vorliegt. Dann liegen die Moleküle in einer Netzebene parallel ausgerichtet — es kommt also dem an sich rein formalen Begriff der Netzebene eine physikalische Bedeutung zu, wir erhalten durch sie direkt die Lage und den Abstand der Molekülebenen. Es streuen alle Atome in dieser Netzebene phasengleich, wir müssen also von dieser Ebene einen besonders intensiven Röntgenreflex erhalten, aus dessen Lage im Diagramm sofort Schlüsse über die Anordnung in dieser Netzebene und damit der Moleküle im Kristall gezogen werden können. Allerdings ist Vorsicht erforderlich. Denn über den Grad der Ausrichtung der Molekülebenen kann nichts ausgesagt werden, auch bei unvollständiger Ausrichtung kann die Intensität dieser Reflexe im Vergleich zu anderen sehr hoch sein. Nun liefert die Aufnahme eines gezogenen und eingetrockneten Farbstoffadens ein Faserdiagramm mit einem besonders intensiven Reflex, wie auch schon in der vorhergehenden Arbeit[13]) erwähnt wurde, wodurch die Vermutung nahegelegt wird, daß nach dem eben Gesagten die Molekülebenen weitgehend parallel zueinander ausgerichtet sind und in dieser Netzebene liegen.

[12]) H. Ruska, Naturwiss. **27**, 287 (1939).

[13]) W. Hoppe, Kolloid-Z. **101**, 301 (1942).

Das ist vorläufig erst ein Strukturvorschlag, den wir jedoch prüfen können, wenn wir durch chemische Eingriffe den Baustein des Moleküls, also das Pseudoisozyaninmolekül, ändern, uns durch optische Untersuchungen vergewissern, daß das neu entstandene Pseudoisozyaninderivat tatsächlich eine kristalline polymere Modifikation liefert und diese nun röntgenographisch untersuchen.

Die einfachste Variierung kann man herbeiführen, wenn das Anion X im Farbstoffgerüst ausgetauscht wird. So wurden schon in der vorhergehenden Arbeit[13]) Fluoride, Chloride, Bromide und Sulfate untersucht. Sie alle ergaben das gleiche Gitter. Das ist jedoch nicht sehr beweiskräftig, denn es kann eingewandt werden, daß einfache Isomorphie zwischen den einzelnen Salzen besteht und dann natürlich die ganze Struktur erhalten bleibt. Es können aber auch tiefergreifende Änderungen nicht am Anion, sondern am Farbstoffkation selbst vorgenommen werden. So können die an den Stickstoffatomen sitzenden Äthylgruppen des Pseudoisozyanins durch Methyl- und Propylgruppen ersetzt werden, und man erhält wieder polymere Kristallite. Noch einschneidender wird die Änderung, wenn Alkyle an dem aromatischen Ringsystem des Pseudoisozyanins hängen, z. B. Methyl in 6-Stellung, in 6—6′-Stellung, 5—6—6′-Stellung oder wenn ein Benzolring an einen Chinolinring des Farbstoffes anelliert wird. In diesem letztgenannten Fall wird das Molekül ganz unsymmetrisch und seine Länge, die beim Pseudoisozyaninchlorid 15,8 Å beträgt, wächst auf 17 Å, seine Breite bleibt an einer Hälfte des Moleküls die gleiche, an der anderen wächst sie von 8,9 auf 11,5 Å. Alle diese Derivate polymerisieren in Lösung, wie schon aus früheren Arbeiten Scheibes bekannt ist und geben, wie wir feststellen konnten, feste polymere Modifikationen. Wie sehen nun die Röntgenaufnahmen aus?

Schon die Aufnahmen der Präparate mit geänderten Stickstoffalkylen geben schwach geänderte Reflexe. Stärker werden diese Änderungen, wenn wir Methylgruppen an das aromatische Ringsystem hängen und der weitgehendste Umbau der Struktur resultiert, wenn wir das Präparat mit anelliertem Benzolkern vorliegen haben. Das Wesentliche aber ist: Das gilt für alle Reflexe bis auf den starken Reflex der Molekülebenen. Dieser bleibt an allen Faserdiagrammen an etwa der gleichen Stelle und ist durch seine große Intensität stets gleich zu erkennen.

Dieses Ergebnis ist sehr bemerkenswert; es liefert den Beweis, daß dieser Reflex nicht einer beliebigen Netzebene zukommt, sondern wirklich dem Abstand und der Lage der Molekülebenen, die als einzige räumliche Größen trotz aller chemischen Eingriffe ins Molekülgerüst und der daraus folgenden Umbauten der Struktur ungeändert bleiben konnten. Und weiter folgt, daß in allen bisher untersuchten Polymerisaten die Lage der Moleküle etwa die gleiche ist und also anscheinend mitverantwortlich für die physikalischen Eigenschaften dieser Polymerisate. Wenn die Aufnahmen ausgewertet werden, so erhält man für den Normalabstand der Moleküle in den reversiblen Polymerisaten etwa 3,6 Å. Weiter ergibt sich, was zunächst überraschend kam, daß die Moleküle nicht, wie ursprünglich angenommen worden war, normal zur Faserrichtung stehen, sondern schief mit einem Winkel zwischen Molekülebenennormale und Faserachse, der von etwa 30 bis 40° bei den verschiedenen Derivaten variiert.

Von einigen Pseudoisozyaninderivaten lassen sich sehr gut ausgerichtete Präparate herstellen, die die Aufnahme von sehr vollkommenen Faserdiagrammen gestatten. So zeigte die Aufnahme von Pseudoisozyaninfluorid in einer Kamera mit großem Durchmesser (114,6 mm, Cu Kα-Strahlung), daß wir es mit einem großperiodigen Gitter zu tun haben. Die Identitätsperiode beträgt in Richtung der Faserachse 35,5 Å, (es liegen also in der Elementarzelle acht Moleküle übereinander) und der innerste, auf dem Äquator dieser Aufnahme vermeßbare Reflex entsprach einem Netzebenenabstand von 21,2 Å. In den Aufnahmen mit geringerer Auflösung von nicht so exakt ausgerichteten Präparaten war aufgefallen, daß der intensive Reflex im Vergleich zu den Äquatorreflexen längs der Schichtlinie verschmiert war. Die letztgenannte Aufnahme wies durch ihre größere Auflösung nach, daß diese Verschmierung teilweise durch schwächere Reflexe vorgetäuscht wurden, die sich in der Nähe des starken Reflexes befinden.

Für die weitere Strukturklärung müßte nun eine Bestimmung der Elementarzelle und eine Indizierung der Diagramme erfolgen. Bei dem vorliegenden großperiodigen komplizierten Gitter ist das auf Grund der vorhandenen Faseraufnahme aussichtslos. Um hier weiter zu kommen wurde versucht, eine weitere Ausrichtung des Faserpräparates zu erzielen. Zu diesem Zwecke wurden an Stelle von Farbstoffäden Farbstofffilme hergestellt. Eine zusätzliche Ausrichtung war nicht festzustellen. Dagegen trat bei gewalzten Farbstoffäden teilweise eine Ausrichtung der Kristallite in die Walzebene ein. Eine Indizierung konnte nicht vorgenommen werden.

Von weiterem Interesse war ferner festzustellen, ob sich beim Eintrocknen einer poly-

meren Lösung auf einer ebenen Fläche eine Ausrichtung der polymeren Fäden zu dieser Ebene einstellt. Entsprechende Aufnahmen zeigten ein Ringfaserdiagramm, dem entnommen werden konnte, daß sich die Fäden parallel zur Oberfläche legen, jedoch beliebig um die Faserachse gedreht sein können. Es erfolgt also keine schichtenartige Anordnung. Dasselbe Ergebnis ergab die Aufnahme einer polymeren Farbstoffschicht, die auf einer Glimmerschicht eingetrocknet war.

Strukturdiskussion.

Die röntgenographische Untersuchung hatte einen Abstand der Molekülebenen in Richtung der Faserachse von 4,5 Å ergeben. Obwohl diese Messung allein über die Art der Anordnung der Moleküle in den Netzebenen, in der sie parallel ausgerichtet liegen, nichts näher bestimmt, gelangt man zu einer weiteren Aussage, wenn man diese Ergebnisse mit der Tatsache der Adsorption des Polymerisats am Glimmergitter[14]) kombiniert.

Nach den bestehenden Auffassungen über die Stereochemie der Farbstoffe muß ein ebener Bau der Moleküle angenommen werden. Von drei bei dem Pseudoisozyaninion möglichen Stereoisomeren wird von Scheibe nach optischen Befunden für den Baustein der reversibeln Polymerisate eine gestreckte Form[14]) vorgeschlagen (siehe Modell des Pseudoisozyaninions in Fig. 7).

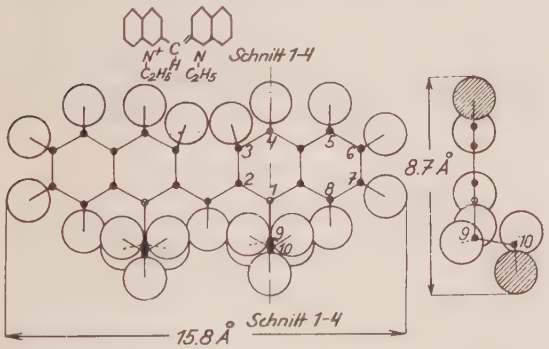


Fig. 7. Modell des Pseudoisozyaninions [nach T. Skerlak, Kolloid-Z. **95**, 265 (1941)]. Die Seitenansicht zeigt deutlich die Winkelung des Ions durch die am Stickstoff sitzenden Alkylgruppen.

Weitere Aussagen sind möglich, wenn man die röntgenographischen Untersuchungsergebnisse mit den Adsorptionsversuchen von G. Scheibe und Mitarbeitern[14]) verdünnter Pseudoisozyaninlösungen an Glimmerspaltflächen kombiniert. Eine sehr verdünnte Lösung von Pseudoisozyaninchlorid wird, wie gefunden wurde, in der polymeren Form und, wie bewiesen werden konnte, in monomolekularer Schicht an einer Glimmeroberfläche adsorbiert, wobei die Farbstoffionen hochkant stehen. Durch die hexagonale Verteilung der ladungstragenden Kaliumionen und Lücken an der Glimmerfläche sind weiter nur beschränkte räumliche Anordnungen des adsorbierten Polymerisats auf der Glimmerfläche möglich.

Von G. Scheibe werden vor allem 2 Strukturen angegeben, die als „leiterförmige" und „treppenförmige" Struktur des Polymerisats bezeichnet werden.

Die Versetzung eines einzelnen Moleküls auf der Glimmerfläche kann nun zwar nur um bestimmte diskret aufeinanderfolgende Werte erfolgen, die durch die Anordnung der Kaliumionen des Glimmergitters gegeben sind; trotzdem können jedoch für die Zusammensetzung der zweidimensionalen Elementarzelle des Glimmeradsorbats im Prinzip beliebig viele Anordnungen angegeben werden. Wir wollen daher unsere Überlegungen etwas erweitern und die beiden oben genannten Begriffe als Bezeichnungen für zwei Strukturtypen des Glimmeradsorbates verwenden. Wir verstehen von nun an unter einer „leiterförmigen" Struktur jede Struktur des fadenförmigen Polymerisats, bei der die Längsachse des Pseudozyaninions senkrecht steht zur Fadenachse, und unter „treppenförmigen" Strukturen, bei denen eine schiefe Stellung der Molekülachse zur Erstreckungsrichtung des Polymerisats vorliegen. Nun kann leicht gesehen werden, daß unter den auf das Glimmergitter passenden Strukturen nur die „leiterförmigen" Strukturen einen Molekülebenenabstand von 4,5 Å aufweisen, wie er auch röntgenographisch gefunden wurde; bei den „treppenförmigen" Strukturen ist er wesentlich größer. Dadurch ist zugunsten einer „leiterförmigen" Struktur entschieden, wie schon G. Scheibe vermutete. Wie kann nun weiter der röntgenographisch gefundene Winkel von 35°, den die Molekülebenennormale mit der Faserachse bildet, verstanden werden?

Wir betrachten nochmals die Fig. 7. Besonders die Seitenansicht zeigt, daß dieses Ion eigentlich nicht als vollständig eben anzusehen ist, sondern daß durch die am Stickstoffatom sitzenden Alkyle eine Winkelung hervorgerufen wird. Überlegen wir nun, wie diese Ionen zu Ionenketten zusammengelagert werden können, so gibt es hier mehrere Möglichkeiten (Fig. 8), wenn eine „leiterförmige" Struktur vorausgesetzt wird. Fig. 8c entspricht einer Struktur, bei der die Ebenen der aromatischen Ringe, wie ursprünglich angenommen, normal zur Faserachse stehen. Diese Struktur ist räumlich un-

[14]) G. Scheibe, Angew. Chem. **52**, 631 (1939); T. Škerlak, Kolloid-Z. **95**, 265 (1941); G. Scheibe, R. Müller und R. Schiffmann, Z. physik. Chem., Abt. B **49**, 324 (1941).

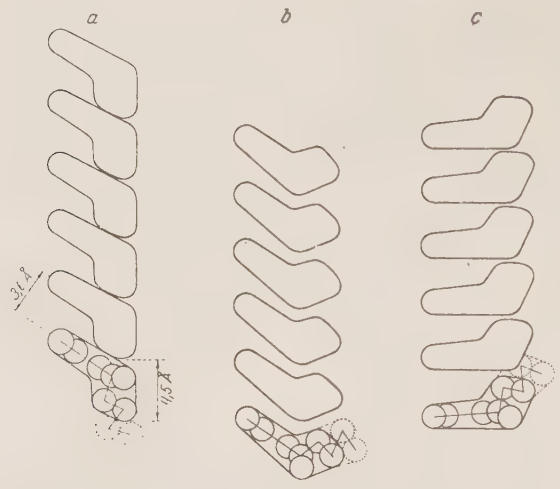


Fig. 8. Räumliche Anordnung der Pseudoisozyaninionen im Polymerisat. Die Struktur nach Fig. 8b zeigt die günstigste Raumverteilung.

befriedigend. Während an der einen Seite sich die Atome drängen, sind die Abstände an der anderen Seite zwischen den Ebenen der aromatischen Ringe zu groß. Wenn wir jedoch ganz zwanglos die einzelnen gewinkelten Ionenmodelle übereinander legen, so daß die Raumverteilung gleichmäßig wird, so müssen wir die Ionen schief legen (siehe Fig. 8b). Der so modellmäßig gefundene Winkel ist nun tatsächlich so groß wie der röntgenographisch gefundene Winkel. Die kürzesten intermolekularen Abstände sind gleich und betragen 3,6 Å, ein Wert, wie er bisher in vielen organischen Kristallen gefunden wurde (siehe Naphthalin usw.). Mit dem röntgenographisch gefundenen Winkel wäre auch die Struktur in Fig. 8a verträglich, die jedoch eine noch ungünstigere Raumverteilung ergibt als Struktur wie in Fig. 8c und die deshalb wohl sofort ausgeschlossen werden kann. Noch deutlicher wird zugunsten einer Struktur Fig. 8b entschieden, wenn wir zur Diskussion statt eines Polymerisates eines N—N'-Diäthylderivates z. B. ein Polymerisat eines N—N'-Äthyl—Propylderivates wählen.

In Fig. 8 wird absichtlich in Richtung der Längsachse des Ions projiziert, die ja senkrecht zur Fadenrichtung des Polymerisats steht und die eine seitliche Versetzung der Ionen nach ihrer Längsachse nicht erkennen läßt. Tatsächlich kann auch über eine solche Versetzung experimentell nichts ausgesagt werden[15]). Zum röntgenographischen Entscheid dieser Frage müßten wohl Einkristalle vorliegen, die jedoch bisher trotz vieler Versuche noch nicht hergestellt werden konnten, vielleicht aus Strukturgründen gar nicht bestehen können. Eine erschöpfende Strukturklärung auf Grund von Faserdiagrammen allein dürfte bei dem vorliegenden großperiodischen organischen Gitter sehr schwierig sein. Es kann wohl angenommen werden, daß entsprechend der Fähigkeit des Polymerisats am Glimmergitter zu adsorbieren, in irgendeiner Form eine analoge quasi hexagonale Anordnung der ladungstragenden Stellen im Polymerisat auftritt. Ebenso ist noch die Frage zu klären, in welcher Weise ein Zusammentritt dieser Polyionfäden zum Ionenkristall erfolgt.

Im Zusammenhang mit der Struktur der reversiblen polymeren Polyionfäden ist auch ein optischer Befund in einer neueren Arbeit[16]) von Interesse. Während beim ausgerichteten Lösungspolymerisat bekanntlich eine deutliche Anisotropie der im sichtbaren Gebiet liegenden Farbstoffbanden festzustellen ist, tritt nach dieser Arbeit eine Anisotropie der U.V.-Banden nicht auf. Es wird angenommen, daß diese letztere Absorption vor allem den Chinolinringen angehört und auch im Polymerisat in der Schwingungsrichtung ihrer Elektronen an die Kernebene gebunden ist. Das Fehlen einer Anisotropie kann mit Scheibe erklärt werden, wenn eine Schieflage der Chinolinringe zur Erstreckung des Polymerisats so angenommen wird, daß die Komponenten der Absorption in Richtung der Längsachse des Polymerisats und senkrecht dazu gleich werden. Der so berechnete Winkel ist in Übereinstimmung mit dem röntgenographisch bestimmten Winkel.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit werden die im Rahmen des Problems der Energiefortleitung interessierenden Untersuchungen der Struktur der reversiblen Polymerisate aus der Pseudoisozyaninreihe fortgesetzt. Die in der vorhergehenden Veröffentlichung[17]) gebrachten vorläufigen Annahmen für die Struktur sollten geprüft werden. Es wurde gezeigt, daß durch geeignete Anwendung und Kombination chemischer, röntgenographischer und optischer Methoden, trotz des komplizierten organischen Aufbaues des als Baustein des kolloiden Polymerisats dienenden Moleküls, eine Strukturklärung möglich war. Es ergaben sich folgende Grundprinzipien für den Bau der reversiblen Polymerisate:

Die langen Fäden des Kolloides sind aus ge-

[15]) Einen Hinweis auf die möglichen seitlichen Versetzungen gibt das oben erwähnte Glimmermodell des Farbstoffes, das nur gewisse Versetzungen der Ionen zuläßt und damit eine Auswahl unter den Strukturen trifft.

[16]) G. Scheibe, St. Hartwig und R. Müller, Z. Elektrochem. **49**, 372, 383 (1943).

[17]) Kolloid-Z. **101**, 300 (1942).

streckten ebenen Farbstoffionen aufgebaut, die mit ihrer langen Achse senkrecht zur Fadenrichtung stehen. Die Identitätsperiode in Fadenrichtung ist bei den untersuchten Präparaten groß (z. B. 35,5 Å bei Pseudoisozyaninfluorid, es liegen also je acht Moleküle übereinander). Der mittlere Abstand der Moleküle in dieser Richtung ergibt sich zu etwa 4,5 Å, der Normalabstand zu etwa 3,6 Å. Der Winkel, den die Molekülebenennormale mit der Faserachse einschließt, beträgt ca. 35°. Hervorgehoben soll werden, daß die röntgenographisch gefundenen Abstandswerte entsprechend dem Charakter der vorliegenden Röntgenuntersuchung als gemittelte Werte über eine entsprechende Anzahl von Molekülen anzusehen sind. Je nach dem untersuchten Derivat zeigen diese Werte außerdem noch kleine Unterschiede. Über die seitliche Versetzung der Farbstoffionen und über ihren weiteren Aufbau zum Ionenkristall kann noch nichts gesagt werden.

Aus dem Chemischen Laboratorium Henschel & Sohn, Kassel.

Anorganische „Tierformen".

Von H. Fuchshuber (Kassel). (Eingegangen am 19. Juni 1944)

Bisweilen stößt man in der anorganischen Chemie auf Vorgänge, die derart täuschend an Prozesse in der belebten Natur erinnern, daß der Laie versucht ist, sie mit diesen in Beziehung zu bringen, wobei er vor die anorganische Erscheinungsform das Wort „künstlich" zu setzen pflegt*). Ein Urteil über diesen Zweig der experimentellen Chemie fällt Wo. Ostwald[1]) in seinem Werk: „Die Welt der vernachlässigten Dimensionen". Hier heißt es: „Wenn es uns gelingt, amöboide Bewegungen an Tropfen reiner Flüssigkeiten oder auch an Kolloidgemischen hervorzurufen, wenn es uns gelingt für den Gehäusebau oder für die Nahrungsaufnahme von Protozoen usw. analoge Phänomene in unbelebten Systemen zu finden, so reden wir meist von „Nachahmungen" der betreffenden Vorgänge und drücken hiermit vielfach eine ganz unberechtigte Geringschätzung dieser Versuche aus. Derartige Versuche sind aber Experimente der synthetischen Biophysik und haben genau dieselbe wissenschaftliche Bedeutung wie sie etwa die Synthese des Harnstoffs oder die Katalyse durch kolloide Metalle für die synthetische Biochemie besitzt."

An diese Ausführungen möchte ich anknüpfen, und im folgenden über eine interessante Bildungsform von Aluminiumhydroxyd berichten.

Löst man Aluminium in Salzsäure bis zur Sättigung und dampft die saure Aluminiumchloridlösung unter Zugabe von Alkohol (Spiritus) vorsichtig auf der elektrischen Heizplatte ein, so erhält man eine syrupdicke Lösung, aus der sich nach dem Abkühlen gelbliches festes Aluminiumchlorid abscheidet. Läßt man von der Mutterlauge einen Tropfen in ein Becherglas mit verdünnter Natronlauge fallen (Verhältnis etwa 1:10), so schwimmt er bei einem bestimmten Verhältnis von Aluminiumchlorid zu Alkohol auf der Oberfläche der Ätznatronlösung, überzieht sich mit einem Häutchen von Aluminiumhydroxyd und sinkt dann mit großer Geschwindigkeit unter, einen langen Schlauch von Aluminiumhydroxyd nach sich ziehend. Das wurmartige Gebilde (Fig. 1) bewegt sich meist gegen die Wand des Bechers hin und wächst unter Umständen in zwei- bis dreifachen Windungen daran herum, ohne das Gefäß zu berühren oder daran festzuhaften. Das Wachsen dauert so lange, bis sich der letzte Rest des Aluminiumchlorids zu Hydroxyd umgesetzt hat. Erst wenn die Reaktion zu Ende ist, zerfällt das Gebilde in einige Teile, die sich in kurzer Zeit zu Aluminat auflösen. Um den raschen Zerfall zu verzögern,

Fig. 1. Wurmartige Gebilde.

*) *Es sei hier an einen Versuch erinnert, der als das Wachsen künstlicher Pflanzen gern in Vorlesungen gezeigt wird, und darin besteht, daß aus in Kupfersulfatlösung hineingeworfenen Blutlaugensalzkörnchen ziemlich rasch schlauchartige Gebilde entstehen. Diese Erscheinung beruht auf der Wirkung des osmotischen Druckes auf die bei der Reaktion sich bildende halbdurchlässige Membran.* Die Schriftleitung.

[1]) Wo. Ostwald, Die Welt der vernachlässigten Dimensionen, 12. Auflage (Dresden und Leipzig 1944).

Fig. 2. Gebilde mit Wimperkranz.

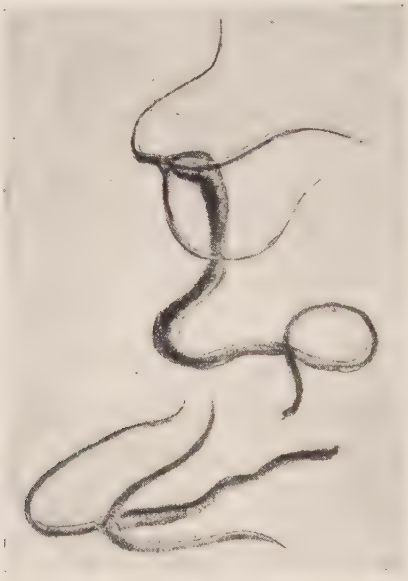


Fig. 3. Hydraähnliche Gebilde.

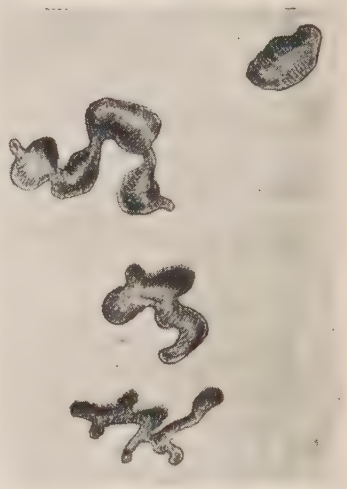


Fig. 4. Amöbiode Gestaltungen.

versuchte ich durch Zugabe von Magnesiumchlorid (zu der Aluminiumchloridlösung) eine Aluminium-Magnesiumhydroxyd-Fällung zu erzielen, die sich vielleicht als laugebeständiger erweisen würde. Diese Bemühungen waren jedoch erfolglos, denn der sich abscheidende Niederschlag war unmotiviert und zeigte nicht die charakteristische Form von riesenhaften Infusorien, wie es mit der eingangs erwähnten reinen Aluminiumchloridlösung der Fall ist. Die ganze Erscheinung scheint zufälliger Natur zu sein, denn die erzielten Hydroxydformen sind häufig trotz gleichbleibender Voraussetzung von großer Verschiedenheit, so daß sich keine allgemeingültigen Angaben über die Versuchsbedingungen machen lassen, um etwa eine bestimmte Form zu erhalten. So sieht man häufig Gebilde, bei denen sich die an der Oberfläche der Lauge schwimmenden Anteile des Aluminiumchloridtropfens in deutlich kreisender Bewegung befinden, dem Wimperkranz von Rädertierchen täuschend ähnlich (Fig. 2).

Kommt es aus irgendwelchen unbekannten Gründen zu einer Spaltung des oberen Endes, so wächst dieses zu einigen, meist drei Fäden aus, wobei das Gebilde mit einem wahrnehmbaren Ruck vorwärts stößt, so daß es einer durch die Flüssigkeit schwimmenden Hydra gleicht (Fig. 3).

Ganz anders ist die Formgebung des Aluminiumhydroxyds, wenn der Aluminiumchloridtropfen vielleicht infolge einer Änderung seiner spezifischen Schwere oder der Fallgeschwindigkeit mit einem anderen Impuls in die Natronlauge auftrifft und zu Boden sinkt. In diesem Fall kriecht er wie eine Amöbe, von einer Hydroxydhaut eingeschlossen, stetig die Form ändernd, träge am Boden des Bechers herum (Fig. 4).

Wieder anders ist der Habitus des Hydroxydniederschlages, wenn man den p_H-Wert des Aluminiumchlorides oder die Zusammensetzung der Reaktionskomponenten ändert. Gibt man z. B. zum Aluminiumchlorid einen Tropfen Ferrichlorid und zur Natronlauge Rhodankali, dann färbt sich das Hydroxydphänomen gemäß der Eisenrhodanidreaktion rotbraun. So lassen sich die Versuche noch beliebig variieren, ohne daß man eine ursächliche Gesetzmäßigkeit für die erhaltenen Formen in Abhängigkeit von der Herstellung finden kann.

Zusammenfassung.

Eine Reaktion von Aluminiumchlorid mit Natronlauge wird beschrieben, die bei einer bestimmt geführten Fällung zu eigenartigen Gestalten und Formen führt, die sich während der Reaktion selbst rasch entwickeln. Diese nach ihrem Aussehen als anorganische „Tierformen“ bezeichneten Gebilde stellen ein interessantes Gegenstück zu dem bekannten Versuch über „anorganische Algen“ aus Blutlaugensalz und Kupfersulfat dar.

Bemerkungen zur Arbeit von Wo. Ostwald: „Über die Formen der Funktion zwischen Viskosität und Teilchengröße, insbesondere in Lösungen eukolloider Stoffe.“ [1]) *)

Von G. V. Schulz (Rostock). (Eingegangen am 13. Juni 1944)

In der oben angeführten Arbeit wird von Wo. Ostwald eine theoretische Untersuchung über die möglichen Beziehungen zwischen Viskositätszahl und Molekulargewicht durchgeführt, wobei in umfassender Weise alles bisher gewonnene experimentelle Material verwendet wird. Es ist außerordentlich zu bedauern, daß durch den inzwischen eingetretenen Tod von W. Ostwald nicht mehr die Möglichkeit besteht, mit dem Verfasser selbst über die wichtigen in dieser Arbeit behandelten Fragen zu diskutieren. Da die Arbeit aber zweifellos stark beachtet werden wird, erscheint es mir doch als notwendig, auf die darin behandelten Fragen in kritischer Weise einzugehen, zumal offensichtlich einige Versuche, die ich mit meinen Mitarbeitern durchgeführt habe, darin irrtümlich aufgefaßt worden sind.

Auf Grund zahlreicher von H. Staudinger und Mitarbeitern sowie dem Verfasser durchgeführter Messungen, in denen das osmotisch bestimmte Molekulargewicht makromolekularer Stoffe mit deren Viskositätszahl verglichen wurde[2]), zeigte sich, daß man die Beziehung zwischen Viskositätszahl $\left(Z_\eta = \lim \frac{\eta \cdot P}{c}\right)$ und Polymerisationsgrad entweder durch die Gleichung

$$Z_\eta = K_m P \qquad (1)$$

oder[3])

$$Z_\eta = K_m P^m \qquad (2)$$

ausdrücken kann, wobei m zwischen 0,7 und 1 liegt. Gleichung (1) wird offenbar durch eine durch den Nullpunkt gehende Gerade dargestellt, während Gleichung (2) einer ansteigenden Kurve mit allmählich abnehmender Neigung entspricht. Die Neigung geht aber weder durch ein Maximum, noch nimmt sie bis zum Wert 0 ab. Gelegentlich findet man ein besonders bei den niedermolekularen Gliedern einer polymerhomologen Reihe ins Gewicht fallendes konstantes additives Glied a, so daß (1) in

$$Z_\eta = K_m P + a \qquad (1a)$$

abgewandelt wird. In Fig. 1 sind die entsprechen-

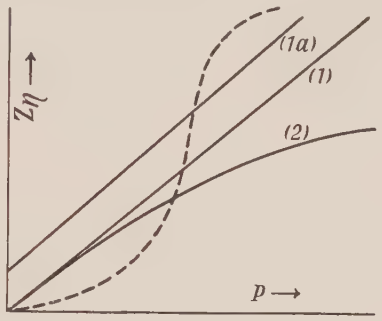


Fig. 1. Verschiedene Funktionen zwischen Viskositätszahl (Z_η) und Polymerisationsgrad (P).
———— Kurven nach den Gleichungen (1), (1a) und (2).
— — — — Kurve nach Wo. Ostwald[1]).

den Kurventypen graphisch dargestellt. Nach allen 3 Gleichungen nimmt die Viskositätszahl mit wachsendem Polymerisationsgrad unbegrenzt zu.

Weiter ergab sich, daß die erwähnten Beziehungen nur innerhalb polymerhomologer Reihen gültig sind. Vergleicht man Stoffe mit Molekülen verschiedenen Verzweigungsgrades, so sind im allgemeinen keine eindeutigen Beziehungen zwischen Polymerisationsgrad und Viskositätszahl zu erwarten. Die Gültigkeit der Gleichungen (1) bis (2a) ist offenbar an eine streng lineare Anordnung der Grundmoleküle im Makromolekül gebunden, oder wenn die Moleküle verzweigt sind, an eine regelmäßige Anordnung der Seitenzweige. Allgemein setzen Verzweigungen die Viskositätszahl und damit die K_m-Konstante herab. Das ergab sich schon bei niedermolekularen Stoffen, dann aber besonders im makromolekularen Bereich an den verzweigten Polysacchariden[4]) und Polyestern[5]), an denen die Verzweigungen auch chemisch nachgewiesen werden können.

Im Gegensatz hierzu nahm Ostwald[6]) an, daß zwischen Viskositätszahl und Polymerisationsgrad allgemein eine Funktion mit Wendepunkt und Maximum (bzw. Sättigungswert) ent-

*) *Anmerkung der Schriftleitung: Mit dieser Arbeit möchten wir die Diskussion über diese Fragen vorläufig schließen und erst dann Weiteres bringen, wenn durch neue Experimente oder eine neue Theorie ein wesentlicher Fortschritt für den Fragenkomplex des Zusammenhanges zwischen Polymerisationsgrad und spezifischer Viskosität offensichtlich zutage tritt.*

[1]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **106**, 1 (1944).

[2]) Vgl. H. Staudinger, Organische Kolloidchemie (Braunschweig 1942); Z. Elektrochem. **49**, 7 (1943); G. V. Schulz, ebenda (1944), im Druck.

[3]) R. Kuhn, Angew. Chem. **49**, 858 (1936); R. Houwink, J. prakt. Chem. **157**, 15 (1940).

[4]) H. Staudinger und E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. **527**, 195 (1937).

[5]) H. Staudinger und O. Nuss, J. prakt. Chem. **157**, 284 (1941).

[6]) Wo Ostwald und R. Riedel, Kolloid-Z. **70**, 67 (1936).

sprechend der gestrichelten Linie in Fig. 1 gültig sei. In der hier zu besprechenden Arbeit[7]) erweitert Ostwald diese Vorstellung durch die Annahme, daß auch wellenförmige Kurven mit mehreren Wendepunkten vorkämen. Er versucht diese Annahme an einem großen experimentellen Material (das zum größten Teil im Freiburger Chemischen Laboratorium gewonnen wurde) zu begründen. Im folgenden wird jedoch gezeigt, daß Ostwald den unmittelbar gegebenen experimentellen Sachverhalt nicht richtig eingeschätzt hat, und daß deshalb seine Schlußfolgerungen, sofern sie von den unsrigen abweichen, nicht zulässig sind. Das sei an Hand der zahlreichen von Ostwald gegebenen Figuren näher begründet.

In Fig. 7 zeigt Ostwald eine einfache S-förmige Kurve für Polystyrole, die er aus den Meßwerten einer Arbeit von G. V. Schulz und G. Sing[8]) entnimmt. Um diese Kurve beurteilen zu können, ist es notwendig, das gesamte Meßmaterial an Polystyrolen zu berücksichtigen. Dieses hat nämlich ergeben, daß bei Polystyrolen überhaupt keine eindeutige Beziehung zwischen Molekulargewicht und Viskositätszahl existiert. Nur für Polystyrole, welche bei der gleichen Temperatur polymerisiert sind, gilt Gleichung (1) mit einem konstanten K_m-Wert[9]). Dieser ist beispielsweise für thermisch bei 20° polymerisierte Produkte $1{,}2 \cdot 10^{-4}$; bei 132° hergestellte Polystyrole haben den K_m-Wert $0{,}51 \cdot 10^{-4}$. Für mit Peroxyd hergestellte Polystyrole (50° C) gilt $K_m = 0{,}47 \cdot 10^{-4}$ usw. Für unter gleichartigen Bedingungen hergestellte Polystyrole gilt allerdings Gleichung (1) recht genau. Man bekommt daher, wenn man bei Polystyrolen Z_η gegen $\overline{P}$ aufträgt, keine einzelne Kurve, sondern ein System von durch den Nullpunkt gehenden Geraden, wie Fig. 2 zeigt. Einer bestimmten Geraden entsprechen Moleküle verschiedenen Molekulargewichts, aber gleichen „Verzweigungsgrades“[10]).

Mathematisch gesprochen hängt bei den Polystyrolen die Viskositätszahl (in einem bestimmten Lösungsmittel) von 2 Variablen ab, dem Molekulargewicht und dem durch die Herstellungsbedingungen jeweils in bestimmter Weise bedingten „Verzweigungsgrad“. Betrachtet man nun Fig. 2, so ist ohne weiteres ersichtlich, daß

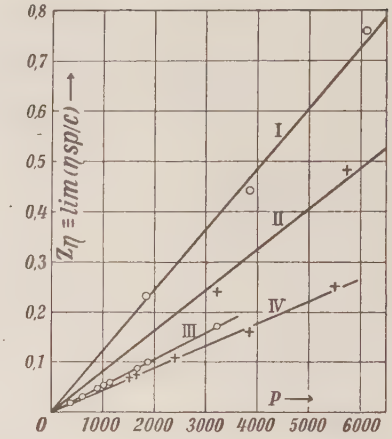


Fig. 2. Beziehung zwischen Viskositätszahl und Polymerisationsgrad bei Polystyrolen.
I Wärmepolymerisate bei 20° C hergestellt[9], [11]).
II Wärmepolymerisate bei 60° C hergestellt[9], [11]).
III Wärmepolymerisate bei 132° C hergestellt[12]).
IV Mit Benzoylperoxyd bei 50° C polymerisiert[13]).

man durch Herausgreifen entsprechender Punkte aus dem dort dargestellten System von Geraden ganz beliebige gekrümmte und mit Wendepunkten versehene Kurven konstruieren kann, denen aber keine reelle Beziehung zwischen bestimmten Größen (z. B. Viskositätszahl und Polymerisationsgrad) zugrunde liegt. Eine solche willkürliche Auswahl von Polystyrolen wurde in der Arbeit von G. V. Schulz und G. Sing[14]) untersucht. Wir hatten hier mit Absicht Polystyrole mit ganz verschiedenen K_m-Werten durchgemessen (vgl. Tab. V unserer Arbeit), um die Beziehung zwischen Viskosität und Konzentration in ihrer Abhängigkeit vom „Verzweigungsgrad“ zu untersuchen. Dem in der Ostwaldschen Arbeit in Fig. 7 dargestellten Kurvenzug kommt daher keine reelle Bedeutung zu.

Ähnliches gilt für die in Fig. 9 und 17 dargestellten Messungen an Kautschukderivaten. Es ist gerade ein wesentliches Ergebnis der Arbeiten, aus denen diese Kurven entnommen sind, daß Kautschuk beim Mastizieren, Oxydieren und Hydrieren vernetzte, verzweigte und zyklisierte Produkte gibt, für welche keine eindeutige Beziehung zwischen Viskositätszahl und Polymerisationsgrad erwartet werden kann. Ähnliches gilt für die in Fig. 2 dargestellten Polyoxyundekansäuren, deren Verzweigung durch sehr elegante chemische Methoden nachgewiesen wurde.

Eine andere Art von Mißverständnis liegt bei Fig. 24 vor, in welcher Messungen an Poly-

[7]) Siehe Fußnote 1.

[8]) G. V. Schulz und G. Sing, J. prakt. Chem. **161**, 161 (1943).

[9]) H. Staudinger und G. V. Schulz, Ber. Dtsch. chem. Ges. **68**, 2320 (1935).

[10]) Die Verzweigung konnte bei Polystyrolen bisher noch nicht chemisch nachgewiesen werden. Für die hier mitgeteilten Überlegungen ist es ohne Einfluß, ob es sich tatsächlich bei den Polystyrolen um eine Verzweigung oder eine andere Moleküleigenschaft handelt.

[11]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem., Abt. B **43**, 227 (1939).

[12]) G. V. Schulz und A. Dinglinger, J. prakt. Chem. **158**, 136 (1941).

[13]) G. V. Schulz und E. Husemann, Z. physik. Chem., Abt. B **39**, 246 (1938).

[14]) Siehe Fußnote 8.

Methakrylsäuremethylestern, die von mir seinerzeit mit A. Dinglinger[15]) ausgeführt worden sind, behandelt werden. Hier ist Ostwald eine Überschätzung der Genauigkeit unserer Versuchsergebnisse unterlaufen. Unsere Messungen ergaben, daß Viskositätszahl und Polymerisationsgrad bei Methakrylsäureestern innerhalb der Fehlergrenzen etwa gleich gut durch (1a) und (2) wiedergegeben werden können. Da in Fig. 24 der zweitoberste Meßpunkt offenbar etwas zu hoch liegt, wird aber durch die dort ausgezogene Kurve der Anschein erweckt, als ob die Beziehung zwischen η_{sp} und P einem Maximum oder Sättigungswert zustrebt. Nun fanden wir aber in späteren Arbeiten[16]), daß in dieser Gegend zweifellos nichts derartiges vorliegt. Der höchste in der Fig. 24 enthaltene Z_η-Wert beträgt 0,35, wir fanden aber später Werte von 1,36 (also viermal höher), und neuerdings[17]) zeigte sich, daß man ohne Schwierigkeiten Polymethakrylsäureester mit noch höheren Viskositätszahlen herstellen kann.

Allgemein ist hierzu folgendes zu sagen. Wenn zwischen zwei Meßgrößen eine Beziehung besteht, die bei graphischer Auftragung eine gleichmäßig ansteigende Kurve (sei diese linear oder schwach gekrümmt) ergibt, und streuen die Meßpunkte nach beiden Seiten, so wird eine genaue Verbindung dieser Punkte immer eine Wellenlinie, also scheinbar eine Funktion mit Wendepunkten ergeben. Diese ist aber selbstverständlich nur dann reell, wenn die Wellenstruktur außerhalb der Fehlergrenzen liegt, also in ihrer speziellen Form reproduzierbar ist. Dieses ist bei den in den Fig. 10, 11, 14, 15, 19, 20, 21, 22, 24 und 26 dargestellten Kurven nicht der Fall, wie man ohne weiteres erkennt, wenn man die Originalarbeiten liest[18]). Besonders die Messungen an Zellulosederivaten von Buchner und Samwell (Fig. 21, 22) sowie an Nitrozellulosen von Mosimann (Fig. 20) sind mit starken Meßfehlern behaftet[19]). Die Messungen der ersterwähnten Autoren hatten nur orientierenden Charakter und dienten lediglich der Bestimmung der damals noch unbekannten Größenordnung der Zellulosemoleküle[20]).

Es sei noch erwähnt, daß die in Fig. 4, 5, 12 und 13 dargestellten Kurventypen sich mit unserer Auffassung decken. Die in den Fig. 3, 8 und 29 verwendeten Meßresultate sind an niedermolekularen und hemikolloiden Stoffen gewonnen, brauchen also hier nicht diskutiert zu werden.

In einer Besprechung des Samecschen Buches über Stärke führte ich seinerzeit aus, daß „für die Vermutung, daß zwischen Viskositätszahl und Molekulargewicht eine Funktion mit Maximum und Wendepunkt existiert ... bisher nirgends im ganzen makromolekularen Bereich ein experimenteller Beleg gefunden wurde“[21]). Aus den angeführten Gründen besteht für mich bisher kein Anlaß, diese Bemerkung zurückzunehmen.

[15]) Siehe Fußnote 12.
[16]) G. V. Schulz und F. Blaschke, Z. physik. Chem., Abt. B **50**, 321 (1941).
[17]) Unveröffentlichte Versuche von G. Harborth.
[18]) Eine gewisse Streuung der Meßwerte wird schon durch die stets etwas wechselnde Polymolekularität der Präparate bedingt. Bei sehr gut fraktionierten Produkten beträgt diese Streuung nur etwa ±2,5 Proz. [vgl. E. Husemann und G. V. Schulz[20])]. Bei schlechter fraktionierten Stoffen, wie z. B. Azetylzellulosen, kann sie bis zu ±10 Proz. betragen, und erreicht bei unfraktionierten Präparaten oft Werte bis zu ± 50 Proz.
[19]) Vgl. G. V. Schulz, J. makromol. Chem. **1** (1944), im Druck.
[20]) Vgl. E. Husemann und G. V. Schulz, Z. physik. Chem., Ab. (B) **52**, 1 (1942).
[21]) Z. Elektrochem. **49**, 406 (1943).

Die Frühzeit der Metallkeramik (Pulvermetallurgie).

Ergänzende Bemerkung zu dem zitierten Aufsatz im Heft über Pulverdispersoide.

Von Franz Skaupy (Berlin-Lichterfelde). (Eingegangen am 27. Juli 1944)

In einem früheren Aufsatz dieser Zeitschrift[1]) wurde die geschichtliche Entwicklung der Metallkeramik, und zwar hauptsächlich der neueren Zeit behandelt, etwa vom Beginn des 19. Jahrhunderts an. Es wurde jedoch darauf hingewiesen, daß die dieser Technik eigene Arbeitsweise im Prinzip bereits seit den ältesten Zeiten bekannt ist, ja sogar für viele Metalle die im Anfang ihres Gebrauches übliche gewesen ist, so daß, wie H. Greenwood, The Metal Ind. vom 30. 1. 1942, Seite 77—79, sich ausdrückt, die Frühgeschichte der Metallurgie häufig die Frühgeschichte der Pulvermetallurgie ist. Über diese Frühzeit, die also von den ältesten Zeiten bis zum Ende des 18. Jahrhunderts reicht, soll hier kurz berichtet werden.

Besonders interessant in diesem Zusammenhang ist die Geschischte des Eisens. Das Reich der Hethiter war anscheinend (vgl. z. B. Greenwood, loc. cit.) die Wiege der Eisenhüttenkunde. Die Hethiter waren ein mächtiges Volk im heu-

[1]) Kolloid-Z. **104**, 142 (1943).

tigen Kleinasien, das im 2. Jahrtausend vor unserer Zeitrechnung die Völker Syriens zu unterwerfen begann und seit etwa 1500 mit den Ägyptern um die Vorherrschaft kämpfte. Um etwa 1200 wurde ihr Reich zerstört, und etwa um dieselbe Zeit gelangte das von ihnen streng geheimgehaltene und offenbar sehr viel früher benutzte Verfahren der Eisenerzeugung zu anderen Völkern, insbesondere auch nach Ägypten. Die früheste Form der Eisenerzeugung geschah durch Erhitzen von Eisenerzen mit Holzkohle. Durch weiteres Erhitzen wurde dann das gewonnene Eisen zu vorerst porösen Klumpen vereinigt und diese dann durch Hämmern und Schweißen zu dichten Metallkörpern gewünschter Größe und Form verarbeitet. Es handelte sich also um ein Sintern der Eisenteilchen ganz im Sinne der heutigen Metallkeramik.

Die berühmte Säule zu Delhi, die allerdings einer weit späteren Zeit entstammt, soll nach neueren Forschungen einem solchen Verfahren ihre Entstehung verdanken.

Es ist verständlich, daß die von reinem, weichem Eisen abweichenden Eigenschaften des kohlenstoffhaltigen Eisens bald bemerkt wurden, wenn natürlich auch die chemischen Kenntnisse über die Ursachen der veränderten Eigenschaften fehlten. Solches als Stahl zu bezeichnendes Eisen war wohl hauptsächlich durch das Verfahren der Herstellung charakterisiert, wenn auch vielleicht die Erkenntnis, daß die Kohle dabei eine gewisse Rolle spielt, mehr oder minder klar vorhanden gewesen sein mag. Man hatte jedenfalls erkannt, daß solches Eisen auf Grund seiner größeren Härte für Werkzeuge und Waffen weit besser geeignet war als das bei anderer Führung des Herstellungsprozesses erhaltene weiche Eisen. Auch die Wirkung der Wärmebehandlung war offenbar schon früh bekannt. Man hat Grund zu der Annahme, daß sie bei den Ägyptern bereits um 1200, bei den Hethitern noch weit früher geübt wurde.

K. Daeves zeigt in einer interessanten Mitteilung: „Die Untersuchung altdeutscher Eisenteile", Rdsch. Dtsch. Technik **20**, 1 (1940), daß bereits besondere Feinheiten metallkeramischer Herstellungsweise in recht früher Zeit angewandt wurden, natürlich auch hier wieder ohne tieferen Einblick in die wissenschaftlichen Zusammenhänge. Er gibt aus dem Amelungenlied die ausführliche Beschreibung der Herstellung eines Schwertes durch den Schmied Wieland wieder. Ein altes Schwert wird zersägt, die Späne mit Mehl und Milch zu einem Brei verrührt, der an Hühner verfüttert wird. Die Ausscheidungen der Hühner wurden „geschmolzen", d. h. die Eisenteilchen zu einem zusammenhängenden Eisenkörper verschweißt, dessen Einzelteilchen während des Prozesses, wie man heute annimmt, Kohlenstoff und Stickstoff an ihrer Oberfläche aufgenommen hatten. Das Zersägen, Verfüttern, „Schmelzen" und Schmieden wird wiederholt, wobei schließlich ein Metallkörper mit einer mosaikartigen Struktur entsteht, in dem Bereiche, die Kohlenstoff und Stickstoff enthalten und die Härte des Gegenstandes ergeben, mit Bereichen, die davon wenig oder nichts enthalten, aber zur Zähigkeit beitragen, abwechseln. Eine solche Struktur entspricht der der modernen Verbundmetalle, wie sie z. B. aus zwei nichtlegierenden Metallen wie Wolfram und Kupfer durch Sintern hergestellt werden. Es ist einleuchtend, daß eine solche Struktur durch richtiges Schmelzen kaum hergestellt werden kann, während sie nach dem geschilderten Sinterprozeß ohne weiteres gelingt.

Während man bei Eisen infolge seines hohen Schmelzpunktes erst verhältnismäßig spät zum Gießen überging, geschah dieses bei den anderen Metallen wie Gold und Kupfer wesentlich früher. Nichtsdestoweniger hat auch bei diesen Metallen die Herstellung von Gegenständen aus Pulver oder Körnern eine nicht geringe Rolle gespielt, dieses um so mehr, als verschiedene Metalle, wie insbesondere Gold, sehr häufig in solcher Form in der Natur vorkommen. Nach I. R. Partington, Origins and Development of applied chemistry (Longman 1935) kannte das alte Ägypten bereits Gold, Silber, Kupfer, Bronze, Eisen, Blei und in beschränktem Umfang auch Zinn, Antimon, Platin und die meisten dieser Metalle auch in Pulverform. Die Verarbeitung dieser Pulver zu Gegenständen gehörte zu den üblichen Aufgaben der dortigen Metallkundler. So soll die Kenntnis, Goldpulver zu verarbeiten und es zu löten, um Schmuck zu erzeugen, bereits zu Zeiten der ersten beiden Dynastien, 3400 bis 2980 v. Chr., bekannt gewesen sein. Das Löten von Goldpulver entspricht einem sehr modernen Verfahren, dem Sintern schwer schmelzbarer Metalle mit einem leichter schmelzenden Bindemetall. Auch die Inkas kannten bereits die Verarbeitung von körnigem Platin mit Hilfe des leichter schmelzenden Goldes als Lötmittel.

Man sieht so, daß jede anscheinend neue Technik sich bei genauerer Betrachtung nur als die wesentlich verstärkte Auffrischung einer alten Technik auf Grund neuerer Kenntnisse und stark veränderter äußerer Bedingungen erweist.

Referate.

III. Kolloidforschung.

Bayerle, H., und G. Borger-München, **Über die Verdaulichkeit von Tumorgewebe durch normale Enzyme.** (Biochem. Z. **316**, 87, 1943.)

Zur Ausschaltung mancher Mängel, die bei Anwendung der HCl-Methode zur Hydrolyse von Tumorproteinen auftreten und die Isolierung von d-Glutaminsäure erschweren, wird von den Autoren ein kombiniertes Verdauungsverfahren angewandt, mit dessen Hilfe aus karzinomatöser Leber isolierte Metastasen nach Entwässerung mit Alkohol—Äther und kurzem Erhitzen in wässeriger Suspension auf 90° (zur Inaktivierung tumoreigener Enzyme) abgebaut werden. In der ersten Phase wird 24 Stunden bei p_H 1,8—2 und 37° mit 0,5 Gewichtsprozent Pepsin behandelt und dieses Verfahren noch viermal für die ungelöst verbliebenen Tumoranteile wiederholt. Ein bei p_H 5,0 aus den erhaltenen Lösungen ausgefällter Niederschlag wird ebenfalls einer Nachverdauung durch Pepsin, diesmal bei p_H 1,5, unterzogen. Alle bei p_H 5,0 in löslicher Form erhaltenen Abbauprodukte werden 18 Stunden mit Papain (ohne Aktivator) und das gesamte Verdauungsgemisch anschließend acht Stunden mit Trypsin, das durch Enterokinase aktiviert worden war, bei p_H 8,0 behandelt. Hierauf erfolgt eine 60stündige Einwirkung eines wässerigen Extraktes aus Kaninchennieren, durch den die niederen Peptide gespalten werden. Nun wird auf p_H 5,0 angesäuert und nach Zusatz von 4 Teilen 96proz. Alkohol, wobei eine kaum nennenswerte Trübung entsteht, bei 40° zur Trockne eingedunstet. Schließlich erfolgt noch eine Hefegärvorbehandlung, der der konzentriert gelöste Rückstand unterworfen wird. Das zum Sirup eingedunstete Endprodukt enthält keine durch Säuren hydrolysierbaren Peptidbindungen mehr.

Es zeigt sich nun, daß sich aus einem derartig gewonnenen Tumorlysat keine Glutaminsäure und kein Glutaminsäurechlorhydrat isolieren läßt. Im Gegensatz hierzu läßt sich aus den Rückständen der Pepsinproteolyse und den durch p_H-Verschiebungen entstandenen Ausfällungen, die nicht einer Behandlung mit Nierenextrakten (deren etwaiger Gehalt an Aminosäureoxydasen in der Untersuchung keine Berücksichtigung findet) unterworfen werden, nach Kögl und Erxleben (Z. physiol. Chem. **277**, 263, 1942) durch 7stündige Hydrolyse mit 30 Proz. HCl l-Glutaminsäure als Chlorhydrat zur Abscheidung bringen. Ein Nachweis von d-Glutaminsäure gelingt nicht. Sch.

Pauli, W., E. Russer und P. Balog-Zürich, **Aufbau und zeitliche Reaktionen eines hochgereinigten Schwefelsols.** (Helv. chim Acta **27**, 585, 1944.)

Der das gereinigte Raffo-Sol aufladende ionogene Komplex ist die Thioschwefelsäure. Die Anlagerung an die Oberfläche der Mizelle macht die sonst unbeständige Säure genügend beständig. Die molekulardisperse Polythionsäure befindet sich in der Intermizellarflüssigkeit. R. E. Lg.

Alexander, P., J. A. Kitchener und H. V. A. Briscoe, **Wirkung von Wachsen und anorganischen Pulvern auf den Wasserdurchtritt durch Zelluloidmembranen.** (Trans. Faraday Soc. **40**, 10, 1944.)

Auch die dünnsten Überzüge von fettähnlichen Stoffen, besonders Wachsen, wirken stark verzögernd. Werden darauf Al_2O_3, SiO_2 oder Kohle in Pulverform gebracht, so ist der Wasserdurchtritt etwas befördert, während dies bei reinem Zelluloid nicht der Fall ist. [Wahrscheinlich entstehen durch Adsorption der Fettstoffe an den Pulvern örtliche Lücken in der Schutzschicht. Ref.] R. E. Lg.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Dubrisay, R., und M. J. Geoffroy, **Benutzung der Kapillaranalyse zur Untersuchung der Veränderung der Fette.** (Lait **22**, 289, 1942.)

Gemessen wird das Sinken der Oberflächenspannung benzolischer Lösungen von Butter, Schweinefett, Erdnuß- und Palmöl bei Zugabe gemessener Mengen von 0,1 n Na_2CO_3. Kleine Mengen freier Fettsäuren können dadurch bestimmt werden. R. E. Lg.

Waeser, B.-Strausberg (Berlin), **Zur Entwicklung der Knetpumpe.** (Chem. Technik **16**, 237, 1943.)

Das Bestreben in der Verfahrenstechnik, ergänzende Arbeitsgänge zwecks Vereinfachung und aus Ersparungsgründen in einer einzigen Apparatur zusammenzuziehen, findet u. a. auch in den Knetpumpen ein praktisches Beispiel. Schon 1935 wurde die verfahrenstechnische Aufgabe in Angriff genommen, für die Industrie der plastischen Massen, der Kohle—Öl-Dispersionen usw. Maschinen zur durchlaufenden Behandlung großer Stoffmengen zu entwickeln, die möglichst selbsttätig einziehen, gegen Druck fördern und dabei ein starkes Scherkraftfeld aufweisen. Diese Apparate verknüpfen also Kneten und Pumpen miteinander. An der Hand zahlreicher Abbildungen wird die Entwicklung dieser Knetpumpe bis in die neueste Zeit dargetan und schließlich darauf hingewiesen, daß sich auf den Gebieten der Aufbereitung, der Kunststoffverarbeitung, der Keramik, der Lackpasten usw. die Knetpumpen gut bewähren und sich auch konstruktiv als recht anpassungsfähig erwiesen. D.

Weigert, F., und J. C. Mottram, **Zwischenstadien des Benzpyrens beim Stoffwechsel in der Maus.** (Biochemical J. **37**, 497, 1943.)

Verwendung der chromatographischen Trennung verbunden mit einer Fluoreszenzanalyse bei Azetonauszügen von Geweben der Maus, die intravenöse Gaben von Benzpyren erhalten hatte. Nach diesem Adsorptionsverfahren läßt sich nachweisen, daß die Überführung in 8-Oxybenzpyren nicht unmittelbar erfolgt, sondern über drei Zwischenstufen. R. E. Lg.

Loury, M., **Chromatographisches Verfahren zur Untersuchung von Palmölen.** (Bull. Matières grosses Inst. colonial Marseille **27**, 151, 1943.)

Das als Adsorptionsmittel verwendete Al_2O_3 sollte die 10fache Gewichtsmenge der in der Öllösung (in Benzol oder Trichloräthylen) zu erwartenden Menge freier Fettsäure betragen. Wegen chemischer Bindung ist Elution nicht möglich. Bei Silikagel sollte das Adsorbens das 30fache Gewicht der Fettsäuren haben. R. E. Lg.

Schulz, G. V.-Rostock, **Über Beziehungen zwischen osmotischem Druck, Diffusionskonstante und den mit der Ultrazentrifuge ermittelten Größen bei Nichtzutreffen der Grenzgesetze für verdünnte Lösungen.** (Z. physik. Chem. **193**, 168, 1944.)

Da Schulz mehr Wert auf die Ermittlung des

mittleren Molekulargewichts legt als auf Bestimmung der Einzelgrößen bei Polydispersität, zieht er das einfachere osmotische Verfahren der Bestimmung durch die Ultrazentrifuge vor. Mit Ausnahmen von einigen geringdispersen Proteinen ist es übrigens auch mit der Ultrazentrifuge bisher nicht gelungen, die Verteilung der Molekulargewichte in einem polymolekularen, aus Kettenmolekülen aufgebauten Stoff sicher zu bestimmen. Das gelang nur mit dem Fraktionierungsverfahren.

Das osmotische Verfahren erfaßt einen Molekulargewichtsbereich von 5000 bis 1000000. Die Gleichgewichtszentrifuge läßt nach Mosimann Nitrozellulosen bis M = 100000 erfassen. Durch Vereinigung beider Verfahren könnte man den Bereich erweitern. Das osmotische Verfahren würde dann das mittlere Molekulargewicht und die Abweichungskoeffzienten liefern, mit deren Hilfe man aus dem Sedimentationsgleichgewicht Aufschluß über die Verteilung der Molekülgrößen erhält.

Die Vereinigung der Geschwindigkeitszentrifuge mit Diffusionsmessungen ergibt einen wesentlich größeren Anwendungsbereich. Dadurch hat man Eiweiße bis hinauf zur Größe der Virusmoleküle erfassen können. Schwierigkeiten erwachsen jedoch bei den homöopolaren Makromolekülen. Das osmotische Verfahren, besonders in einer Vereinigung mit der Geschwindigkeitszentrifuge, leistet hier mehr.

Voraussetzung für die drei physikalischen Verfahren ist, daß in verdünnten Lösungen die idealen Lösungsgesetze gültig sind. Da es nicht möglich ist, diesen Verdünnungsbereich zu erreichen, muß man die Meßergebnisse entweder rechnerisch auf den Zustand unendlicher Verdünnung reduzieren oder graphisch extrapolieren. Dazu werden Anleitungen gegeben. R. E. Lg.

Noll, A., **Apparat zur Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit.** (Papierfabr. Wbl. Papierfabr. **1944**, 151.)

Das ausgestanzte Stück Papier, imprägnierter Stoff, Leder usw. wird als Verschluß trommelfellartig eingespannt in ein Gefäß, das 10 ccm Wasser enthält. Nach Feststellung des Gewichtes wird das Gefäß für 24 Stunden bei 20° C in einen Exsikkator gebracht, der konzentrierte H_2SO_4 als Trockenmittel enthält. Danach Feststellung des Gewichtsverlustes. R. E. Lg.

Müller, A.-Freiburg (Schweiz), **Abhandlung zur Mechanik der Flüssigkeiten unter besonderer Berücksichtigung der Hämodynamik. Abt. II. Strömen in Röhren. 6. Teil. I.** (Arch. Kreislaufforschg **14**, 80, 1944.)

Bei den bisherigen Versuchen war der Teilchendurchmesser (bei Kautschuksuspensionen oder Blut) klein gegenüber dem Rohrdurchmesser. Das gab wohl Anhaltspunkte für das Strömen von Blut in größeren Gefäßen, nicht aber im Kapillarenkreislauf. Deshalb ist hier der Durchmesser der (zunächst starren) Kugeln etwa gleich groß (0,75 cm) wie der Röhrenhohlraum. Ihre Dichte war kaum größer als die des treibenden Glyzerins, um die Wandreibung möglichst auszuschalten. Gleichmäßige Strömungen ließen sich nur dann erreichen, wenn das horizontal liegende Rohr durch Anklopfen ständig erschüttert wurde. Bei dichterem Zusammenliegen der Kugeln treten noch Rotationen zu der Hauptbewegung. Noch verwickelter werden die Verhältnisse, wenn der Röhrendurchmesser fast das Doppelte des Kugeldurchmessers erreicht. R. E. Lg.

V. Kosmische Physik, Mineralogie und Agrikulturchemie.

Vincenne, H., **Piesolithe von magnetischem Eisen aus Mexiko.** (Bull. Soc. franç. Minéral. **64**, 139, 1941.)

Konzentrische Schalen von Magnetit, die durch solche von Oligist getrennt sind. Der Kern der etwa 5 mm großen Kügelchen kann aus Magnetit oder Oligist bestehen, aber auch aus Goethit oder Quarz. Zwischen den Piesolithen liegt amorpher roter Hämatit. R. E. Lg.

Huber, O., **„Gesalzene" Straßen.** (Umschau **48**, 121, 1944.)

Die Mischung von Kies und Sand mit Ton und Lehm erfordert einen gewissen Feuchtigkeitsgehalt, um zusammenzubacken. Zu viel Wasser bringt ein Zerfließen beim Befahren, zu große Trockenheit ein Zerstäuben. Gegen letzteres hatte man sich zu helfen versucht durch Auftrag hygroskopischer Salze. Aber diese werden durch Regen zu leicht weggeführt. Die Neuerung besteht darin, noch weniger lösliche Salze zuzugeben oder solche bei einer zweiten Salzung durch Doppelzersetzung entstehen zu lassen. Dadurch erfolgt Porenverstopfung. [Im Modellbereich kann man zeigen, wie selbst leichtlösliche Stoffe wie Harnstoff und Zucker die Kapillarität eines Fließpapiers außerordentlich herabzusetzen, also eine vorübergehende „Leimung" herbeizuführen vermögen. Ref.] R. E. Lg.

Krastanow, L.-Sofia, **Bemerkungen zur Klärung des Problems der atmosphärischen Eisbildung** (Meteorol. Z. **61**, 19, 1944.)

Hiernach soll es nur selten zur primären Eisbildung auf den festen Teilchen nach Findeisen kommen, d. h. zum unmittelbaren Übergang von unterkühltem Wasserdampf in Eis. Gewöhnlich handele es sich um einen sekundären Vorgang, d. h. um Ausscheidung von unterkühltem Wasser in Tröpfchenform auf den Keim und späteren Übergang in Eis. R. E. Lg.

Kirwald, E.-Tharandt, **Bekämpfung des Bodenabtrags und Regelung des Wasserhaushaltes in Gebirgen.** (Forstwirtsch. Zbl., Tharandt. Forstl. Jb. **1944**, 37.)

Bei Neuötting führt der Inn jährlich 293 t Schwebestoff je 1 Quadratkilometer Niederschlagsfläche. Waldbedeckung wirkt dem entgegen durch Verhinderung der Zerstörung des Krümelgefüges und Milderung der kleinklimatischen Gegensätze. Die Feinspeicherungswirkungen des Bodens werden durch ihn erhöht. R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

Graser, E.-Frankfurt a. M., **Über die intravenöse Immunisierung von Kaninchen gegen Diphtherietoxin mit hochaktivem Impfstoff.** (Z. Kinderheilk. **54**, 107 und 149, 1944.)

Das mit dem adsorbierten Toxoid intravenös eingeführte Aluminiumhydroxyd lagert sich in der Lunge ab, ohne jene Schädigungen herbeizuführen, welche vom metallischen Al bekannt sind. Denn es kommt nicht zu der beim Metall durch R. Jäger nachgewiesenen Gerbwirkung auf Eiweiße der Umgebung. Denn hierzu wäre es notwendig, daß die Verolung sich im Organismus vollziehe. Das Hydroxyd wird jedoch in verhältnismäßig grobdisperser Form (20 bis 250 μ) zugeführt. R. E. Lg.

Campbell, J. A., **Lungentumoren bei Mäusen. Bildung durch Inhalation von karzinogenen Stoffen und Stauben.** (Brit. med. J. **1942** I, 217.)

Mäuse inhalierten längere Zeit a) radioaktiven Staub aus einen Uranbergwerk von Joachimsthal, b) Staub geteerter Straßen, c) gefällte amorphe SiO_2 mit Methylcholanthren, d) Mischung gleicher Teile SiO_2, Al_2O_3 und braunem Eisenoxyd, d) vorigem mit $CaCO_3$, oder e) Stahlstaub. Bei allen war die Zahl der Tumorträger auf das dreifache erhöht. [Eine Beziehung zur Silikose läßt sich danach nicht erkennen.] Alle diese Staube erhöhten außerdem das Lymphgewebe in den Lungen, und die Empfänglichkeit für Pneumonie. Durch $CaCO_3$ oder Al_2O_3 konnte die Tumorbereitschaft nicht vermindert werden.
R. E. Lg.

Marx, R., und H. Dykerhoff-München und Straßburg, **Zur Kenntnis der gerinnungsaktiven Substanzen.** (Biochem. Z. **316**, 1, 1943.)

Wässerige Extrakte aus Hirn oder Lunge mit starker Thrombokinasewirkung lassen bei Inkubation mit Prothrombin, mit Kasein oder Gelatine keine nach der Methode von Willstätter oder Anson feststellbare proteolytische Aktivität erkennen, wobei es gleichgültig ist, ob die Thrombokinase in der Kälte oder durch Auskochen mit H_2O gewonnen wurde und ob sie in rohem oder gereinigtem Zustand zur Prüfung gelangte. Gute Reinigungseffekte wurden durch Behandeln der mit kaltem H_2O bereiteten Rohextrakte mit Aktivkohle, Bariumsulfat, Ammoniumsulfat, Kaolin, Magnesiumhydroxyd und Fullererde erzielt. Bei den so aufgearbeiteten Thrombokinasepräparaten stellte sich nach 3 Wochen ein Nachlassen der Wirksamkeit ein. Es gelang jedoch, durch Erhitzen mit 1 proz. Natriumthiosulfat Lösungen gereinigte Thrombokinase herzustellen, die, in Ampullen eingeschmolzen, 10 Monate bei Zimmertemperatur stabil waren. Voraussetzung für gute Haltbarkeit ist die Verwendung ganz frischen Lungen- oder Hirngewebes. Für die Bestimmung der Prothrombinzeit werden die über ein halbes Jahr haltbaren, nach dem Verfahren von Dam und Glavind (Z. Vitaminforschg **9**, 71, 1931) gewonnenen, bei —10° eingefrorenen Hirnthrombokinaselösungen benutzt. Bei intravenöser Einverleibung hochgereinigter Thrombokinasepräparate treten bei Kaninchen Lungenembolien auf, die zu Kollapserscheinungen führen können. Durch Berkefeld- oder Seitzfiltration verlieren sie stark an Wirksamkeit, außerdem sind sie O_2-empfindlich. Trotzdem beeinflussen reduzierende Substanzen wie Zystein, Glutathion und Blausäure die Wirksamkeit der Thrombokinase nicht, wie sie auch nicht imstande sind, eine Sauerstoffschädigung rückgängig zu machen. Durch Saponin erleidet die Thrombokinase schon in geringer Konzentration starke Aktivitätsverluste.

Zur Erzielung optimaler Wirksamkeit ist die Einstellung bestimmter Konzentrationen an Thrombokinase in den jeweiligen Gerinnungssystemen erforderlich. Oft kann über das Optimum hinaus noch eine zusätzliche Gerinnungsbeschleunigung durch Zugaben einer artfremden Thrombokinase hervorgerufen werden. Manchmal ist sogar durch Mischen verschiedener artspezifischer Thrombokinasen ein superadditiver Effekt festzustellen. Nur im Falle der Hühnerthrombokinase gelingt es nicht, die hier besonders starke Wirkung auf arteigenes Plasma durch heterogene Thrombokinase zu steigern.

Gewaschene, von Thrombozyten und Leukozyten befreite Erythrozytenaufschwemmungen vermögen nur eine geringe thromboplastische Wirkung auszuüben, deren Ausmaß etwa der von Glasstaub oder Tierkohle entspricht. Leukozyten enthalten ein proteolytisches Ferment, das bei nicht zu langdauernder Einwirkung ähnlich wie Pankreastrypsin Prothrombin ohne Kalziumzusatz aktiviert. Dagegen ist in Thrombozytenlösungen keine Proteinase anwesend, wohl aber eine geringe Menge Prothrombin, das bei Anwesenheit von Kalzium zu einer geringen Thrombinbildung Anlaß geben kann.

Die nach Widenbauer und Reichel (Klin. Wschr. **1942**, 436) hergestellte Serum-Thrombokinase ist viel weniger wirksam als die Thrombokinase aus Lungengewebe. — Verschiedene tierische Milcharten erweisen sich als thrombinfrei, zeigen aber ebenfalls Thrombokinaseaktivität; diese ist an die Fettfraktion gebunden. Sch.

Dyckerhoff, H., und I. Torres-Straßburg, **Über den Reaktionsmechanismus der Hemmung der Blutgerinnung durch einige seltene Erden und durch Heparin, II.** (Biochem. Z. **316**, 31, 1943.)

Vorhergehende Untersuchungen über die Entstehung des aktiven Thrombins (Biochem. Z. **313**, 107, 1942) führten zur Erkenntnis, daß dieses einmal durch „adsorptive Aktivierung" des Prothrombins, das als Thrombinhemmungskörper aufgefaßt wird, in Gegenwart von Thrombokinase + Ca^{++} gebildet wird. Dieser Vorgang ist höchstwahrscheinlich nicht proteolytischer Art. Zweitens ist in nahezu kalziumfreiem Milieu Thrombinbildung durch proteolytische Aktivierung des Prothrombins durch Trypsin möglich.

Heparin ist als Antithrombin aufzufassen und hemmt nur die 2. Gerinnungsphase. Es bewirkt den gleichen Hemmungseffekt, einerlei ob es vor oder nach der Thrombinaktivierung zugesetzt wird. Seltene Erden wie Neodym, Praseodym, Erbinum und Samarium wirken dagegen als Antiprothrombine in der 1. Gerinnungsphase und beeinflussen bereits gebildetes Thrombin nicht mehr. Darüber hinaus kann gezeigt werden, daß sich die Hemmwirkung der seltenen Erden auf die „adsorptive Prothrombinaktivierung" durch Gewebethrombokinase beschränkt, während sie die Thrombinbildung durch Trypsin nicht zu beeinflussen vermag, wie ja bekanntlich auch die tryptische Proteolyse nicht durch seltene Erden gehemmt wird. Diese Beobachtungen sprechen dafür, daß die beiden angeführten Bildungsweisen des Thrombins grundsätzlich verschieden sind. Sch.

Essbach, H.-Leipzig, **Die Meningeome. Vom Standpunkt der organoiden Geschwulstbetrachtung.** (Erg. allg. Path. **36**, 185, 1943.)

Nach dem hier angeführten Schrifttum über die Psammomkugelbildung hat außer H. Schade auch Windholz bei diesen konzentrisch schaligen Kalkkonkrementen der Hirnhauttumoren an eine „gesetzmäßige Folge des gemeinschaftlichen Ausfallens von Kristalloiden und Kolloiden" gedacht. [Die Zusammenfassung von J. Döring (1944) über die Kolloidchemie der Zirbelkonkremente war noch nicht erschienen.] Das Eigene hierüber streift nur die Kalkfängertheorie. Die reichen deskriptiven Angaben werden aber einmal zur Deutung ihrer Entstehung beitragen.

Für die Tumorentstehung sind die nachgewiesenen Beziehungen zum Gefäßsystem sehr bemerkenswert. „Im Ganzen betrachtet kommt dem Gefäßapparat bei den Hirnhauttumoren nicht bloße Stromafunktion in üblichen Sinne zu, sondern er besitzt hier die gleiche Wichtigkeit für den Tumoraufbau wie die zellige Masse." Auch die Ausbildung der faserigen Zwischensubstanz hängt viel mehr von

der Insuffizienz des Tumorkreislaufs als z. B. vom Alter des Tumors ab. Eine Herabsetzung des Gas- und Nährstoffaustausches wird als Ursache vermutet. [Die verschlechterte Abfuhr von Schlacken könnte aber auch bedeutsam sein. Ref.] — Solches regt erneut zur Frage nach dem Primären bei der Tumorbildung an. R. E. Lg.

Schopfer, W. H., **Die Wachstumsfaktoren für Rhizopus suinus. Bestimmung und Relativität der Synthesekräfte.** (Verh. Schweiz. naturf. Ges. Sion 1943, 122.)

Die wachstumshemmende Wirkung von Aneurin und die -beschleunigende von Mesoinosit werden stark von der p_H beeinflußt; Optimum im ersteren Falle zwischen p_H 3 und 5, im letzteren bei p_H 6. Daneben sind Zeit, Temperatur, Stickstoffquelle des Nährbodens für den Syntheseablauf entscheidend, wie denn dieser nicht rein statistisch, sondern dynamisch beschrieben werden muß. —r.

Frey-Wyssling, A., **Doppelbrechung und Dichroismus als Maß der Nukleinsäure-Orientierung in Chromosomen.** (Chromosoma 2, 473, 1943.)

Die im Anschluß an Messungen des Gangunterschieds an Speicheldrüsenchromosomen ermittelte große Streuung der Thymonukleinsäure-Ketten bedeutet keinen wesentlichen Nachteil polarisationsoptischer Messungen gegenüber solchen des Absorptionsdichroismus nach Caspersson. Wenn wegen fehlender Dickebestimmungen in den Integralformeln statt der Brechungskoeffizienten die Amplituden der Lichtwellen als Vektoren eingesetzt und wegen Casperssons Messung nicht der Lichtintensitäten, sondern der Extinktionen gewisse Vereinfachungen eingeführt werden, so ergibt sich eine Anisotropie der Extinktionskoeffizienten, die größenordnungsmäßig nicht besser bestimmbar ist. Überhaupt muß es das Ziel sein, alle verfügbaren Messungsmethoden trotz ihrer nie fehlenden Nachteile anzuwenden, soweit sie einwandfreie quantitative Daten und eine rechnerische Überprüfung der aufgestellten Annahmen gestatten. —r.

v. Wettstein, F.-Dahlem, **Oenothera — ein klassisches Objekt der Vererbungsforschung.** (Naturwiss. 31, 177, 1943.)

In der Huldigung der großen Leistungen von O. Renner bei der Klärung der Vererbungsverhältnisse bei der Nachtkerze wird auch die Mitbeteiligung des Plasmas und der Plastiden berührt. Erkennt man die Plastiden jetzt als selbständige Vererbungsträger an, so ist die allgemeine Anerkennung der Bedeutung des Plasmas in dieser Hinsicht ebenfalls zu erwarten. R. E. Lg.

Bünning, E.-Straßburg, **Quantenmechanik und Biologie.** (Naturwiss. 31, 194, 1943.)

Die uns entgentretenden biologischen Erscheinungen sind zwar mikro- oder makroskopisch, sie werden aber nach P. Jordan durch Vermittlung von Verstärkern gelenkt durch Vorgänge atomarer Größenordnung. Da letzteren akausaler Verlauf zugeschrieben wird, muß nach Jordan eine kausale Erklärung von Lebensvorgängen unmöglich sein. Bünning streitet die Mitarbeit eines sehr kleinen hochempfindlichen Steuerungszentrums nicht ab. Aber ihm fehlt der Beweis, daß dieses akausal arbeite. Er betont die Wechselwirkung aller Teile, von denen jedes für sich gleich wenig lebt, aber alle zusammen durch ihre Wechselwirkung das Leben ermöglichen. R. E. Lg.

Meyer, K. H., und H. Jeanloz, **Untersuchungen über Stärke, XXV. Das Glykogen des nativen Muskels.** (Helv. chim. Acta 26, 1784, 1943.)

Auch in der Miesmuschel finden sich Glykogene verschiedenen Dispersitätsgrades und damit verschiedener Löslichkeit. Höherpolymere sind an Proteine gebunden und können davon durch $CaCl_2$ abgetrennt werden. Im Gegensatz zu Staudinger und Wunderly, die eine sphärische Form des Glykogens annehmen, wird ihm hier eine stark verzweigte Form zugeschrieben. R. E. Lg.

Gardner, Th. S., **Das Problem der Kohlehydratbildung in der Natur.** (J. organ. Chemistry 8, 111, 1943.)

Ablehnung des Formaldehyds als Vorstufe. Er trete nur als Nebenprodukt auf. Erst entstehe aus dem CO_2 eine Karbonsäure, daraus d-Glyzerinaldehyd. Das weitere bestehe nur in Umwandlungen und Kondensationen des letzteren. R. E. Lg.

Wieler, A., **Über Membranstrukturen.** (Beih. Bot. Cbl. A 62, 107, 1943.)

Aus feinbaulicher Struktur der Wände und Lokalisation des Wachstums zwischen primärer Membran und Innenhaut wird auf Wachstum durch Intussuszeption (Einlagerung) geschlossen; es soll sich um einen chemischen Niederschlag zweier im Protoplasma gebildeter, miteinander reagierender Lösungen handeln (Vergleich mit künstlichen Seiden- und Zellulosefasern). Die Feinbauteile der Zellwand sollen von Sphäriten herrühren, deren regelmäßige Anordnung die Schichtung bewirken mag. —r.

Trendelenburg, W., **Ordnende Farbenlehre.** (Naturwiss. 32, 1, 1944.)

Die Adsorption hat für die Theorie des Farbensehens Bedeutung erlangt, seitdem Wald feststellte, daß Chlorophyll eine Verbindung eines Proteins mit einem Chromatophor ist, das dem Vitamin A nahesteht und dessen Absorptionskurve durch diese Anlagerung nach den längeren Wellen hin verschoben wird. Als Brunner das Karotin, ein Doppelmolekül von Vitamin A, an Aluminiumoxyd adsorbieren ließ, trat die Färbung des Sehpurpurs auf. Wie bei diesem erfolgte Ausbleichung im Licht unter Bildung eines gelben Farbstoffs. R. E. Lg.

Friedrich-Freksa, H., O. Kratky und A. Sekora, **Auftreten von neuen Röntgeninterferenzen bei Einlagerung von Jod in Seidenfibroin vom Bombyx-mori-Typ.** (Naturwiss. 32, 78, 1944.)

Beim Markieren von Tyrosin in Seidenfibroin durch Einlagerung von J sind Reflexe erhalten worden, die wegen der geringen Meßgenauigkeit nur mit Vorbehalt als Ordnungen einer Periode von 70 Å zu deuten sind. Weiter sind auch am unbehandelten Seidenfibroin größeren Perioden entsprechende Reflexe festgestellt worden. —r.

Mommaerts, W. F. H. M., **Die Abmessungen und der innere Aufbau gelöster Myosinteilchen.** (Naturwiss. 32, 78, 1944.)

Das aus Kaninchenmuskel dargestellte Myosin und Actomyosin unterscheiden sich durch die anormale Viskosität des letzteren bei wechselndem Geschwindigkeitsgefälle und die auffälligere Strömungsdoppelbrechung von Actomyosin. Quantitative Auswertungen ergeben für Myosin Teilchen von 1 μ Länge und 65 Å Durchmesser, beim Actomyosin ein Asymmetrieverhältnis von 2000 bei einer Länge von 12 μ; die Teilchen des letzteren können mittels

Adenosintriphosphorsäure oder 5 Proz. Harnstoff gespalten, durch 45 Proz. Harnstoff bis auf Produkte von Mol.-Gew. 100000 aufgeteilt werden. Dabei treten isolierte Polypeptidketten von etwa 2000 Å Länge auf. In den gelösten Myosinteilchen befinden sich 5 solcher mit einer Molekel Adenosintriphosphorsäure reagierenden Einheiten hintereinander, auf dem Querschnitt 50. —r.

Seitz, W.-Berlin, **Über die verschiedenartige Fällbarkeit einzelner Serum-Eiweiße durch Germanin und ihre diagnostische Bedeutung.** (Klin. Wschr. **23**, 65, 1944.)

Sucht man sonst meist nach Mitteln mit möglichst weitgehender Eiweißfällung, so soll Germanin verwendet werden, um nur einzelne Fraktionen zu erfassen. Jedes Euglobulin gibt bei seinem isoelektrischen Punkt die stärkste Trübung. Auf der einen Seite ist Reversibilität sowohl möglich durch Neutralionen als auch durch Neutralisierung. Auf der anderen Seite wirken Neutralionen trübungsverstärkend und nur Neutralisierung führt zur Reversibilität. Man kann die Versuche so gestalten, daß Germanin nur bei Seren eine Trübung herbeiführt, die für die Takata-Reaktion positiv sind. R. E. Lg.

Althoff, H.-Breslau, **Beitrag zur Deutung der Kochsalzquaddelresorptionszeit.** (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **203**, 22, 1944.)

Eine Durchtränkung des unterliegenden Gewebes mit NaCl verändert die Resorptionszeit nicht. Dagegen wird sie verkürzt, wenn man 0,25 Proz. Novokain in das unterliegende Gewebe bringt. Wahrscheinlich läuft diese Wirkung über den Sympathikus. R. E. Lg.

Waniek, H.-Prag, **Silikoseähnliche Lungenbilder bei Gas-(Autogen-)Schweißern.** (Klin. Wschr. **23**, 67, 1944.)

Die hierbei oft vorliegende Ablagerung von Eisenstaub (Siderose) führt nicht zu silikoseähnlichen Erkrankungen. R. E. Lg.

Döring, J.-Königsberg, **Über die sogenannten Involutionsänderungen der Epiphysis cerebri.** (Z. Altersforschg **5**, 1944; im Druck.)

Drei Möglichkeiten der Entstehung der Zirbelkonkremente werden angeführt: I. Kalkablagerungen in extrazellulären Kalkfängern kolloider Natur, welche in den Interzellularräumen ohne aktive Beteiligung der Zirbelzellen entstehen (Luschka 1855, Lignac 1925). II. Abgestorbene Gewebeelemente oder deren Fragmente, an welche sich konzentrisch angeordnete Schalen einer organischen verkalkenden Masse anlagern (Marburg 1908). III. Zellen der Epiphysis produzieren die organische Grundlage des Acervulus in Gestalt von Granulis. Diese können ursprünglich intrazellulär gelegen sein (Dimitrowa 1901).

Das Ergebnis der Untersuchung lautet: „Als organische Grundlage der Kalkkonkremente der Zirbel sind kolloide Teilchen anzusehen, die sich nicht von Zellen und Bindegewebs- oder Gliafasern bzw. deren Fragmenten ableiten lassen. Die Herkunft dieser Teilchen ist ungeklärt."

[Das Wesentlichste wird es sein, daß die Gegend dort frei ist von lebenden Zellen, welche durch Säurebildung die Ablagerung von Kalkniederschlägen hindern würden. Der Ausdruck „kolloider Kalkhunger" könnte den falschen Eindruck einer aktiven Beteiligung erwecken. Ref.] R. E. Lg.

VII. Technische Kolloidforschung.

a) Aerosole, Staub, Entstaubung.

Siedler, Ph.-I. G. Farben, Frankfurt a. M., **Die Erzflotation.** (Chemie **56**, 317, 1943.)

Das Flotationsverfahren ermöglicht die Aufarbeitung innig verwachsener Erze, weil zu seiner Durchführung eine sehr weitgehende Feinmahlung erforderlich ist. Nach einer solchen treten die spezifischen Eigenschaften der Substanz in den Hintergrund, während diejenigen ihrer Oberfläche eine hervorragende Rolle spielen. Durch die beim technischen Verfahren stets angewandte Naßmahlung werden Erze und Kohlen ebenso hydrophil wie die Gangarten. Hydrophobie und Schwimmfähigkeit werden erst durch Behandlung mit chemischen Agenzien hervorgerufen, deren Wirkung auf Adsorption beruht. Durch die Konstitution dieser Agenzien wird die Öffnung des Randwinkels bestimmt. Der letztere ist als Maß für die Beschaffenheit der Erzoberfläche ein sicherer Anzeiger für die flotative Wirksamkeit des Sammlers. Die selektive Flotation der Blei—Zink-Erze beruht gleichfalls auf Adsorptionserscheinungen. Hierbei spielen im Kristallgitter der Blende eingebaute oder in Form von Kupfersalzlösungen zugesetzte Kupferionen, die an der Blendeoberfläche zur Adsorption gelangen, eine wesentliche Rolle. Abschließend werden die Entwicklung des Flotationsverfahrens sowie seine technische Bedeutung statistisch belegt. D.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.

Schumann, A., **Kolloidtechnik in der Töpferkunst der Antike.** (Umschau **48**, 120, 1944.)

Die rote Farbe der griechischen Vasen aus dem 7. Jahrhundert v. Z. ist durch Eisenoxyd bedingt, das beim Brennen mit Sauerstoffüberschuß entstand, das daraufliegende Schwarz durch Eisenoxyduloxyd, das durch reduzierendes Brennen entstand. Der sammetartige Glanz der letzteren Schicht, den man bei den neuzeitlichen Glasuren nicht erhielt, kam durch eine besondere Feinkörnigkeit des Tons (2 μ) zustande. Dem durch Pottasche „verflüssigten" Ton wurde ein Schutzkolloid wie wässeriger Pflanzenauszug zugesetzt, welcher vor Elektrolytflockung schützte, und dann die gröberen Teile absitzen gelassen. R. E. Lg.

White, J. F., und I. V. Wilson, **Silika-Aerogel als Mattierungsmittel.** (Lack-Farben-Ztg. **1944**, 116.)

Eine verdünnte Lösung von Natriumsilikat wird einer verdünnten Säurelösung zugesetzt, das gebildete Gel einem Druck ausgesetzt, der den Druck der kritischen Phase überschreitet, und auf überkritische Temperatur erhitzt. Die Bildung der Gas-Flüssigkeits-Grenzfläche hindert die Außenschrumpfung des trocknenden Gels. 1 g hat eine spezifische Oberfläche von 600 qm. Wird der p_H-Wert der Mischung von 4,5 auf 5,8 erhöht, so sinken stark der Ölbedarf und das Mattierungsvermögen. Sein Brechungsindex 1,464 ist dem der meisten Bindemittel so ähnlich, daß die Transparenz kaum vermindert wird. Trotz einer leichten Pulverisierbarkeit erfordert das Aerogel beim Vermischen mit Bindemittel fast den gleichen Mahlaufwand wie andere Füllmittel. Die dazu verwandten Zelluloselacke müssen polare Lösemittel enthalten. Da dieses Gel das größte Mattierungsvermögen hat, braucht man weniger zuzusetzen als von anderen Mattierungsmitteln. Die geringere Filmfestigkeit, Elastizität und Haftfestigkeit, welche alle mattierten Lackschichten gegenüber den Glanzschichten zeigen, äußert sich hier also in geringerem Grad. [Zum Mattieren photographischer Gelatineschichten ist

hochdisperse Kieselsäure verwendbar. Im Gegensatz zur Stärkegelatine neigen diese Mattschichten nicht zum Rollen und zur Verminderung der Schwärze des Silberbildes. Aber der gleichmäßige Auftrag auf die Unterlage ist weniger leicht, da die schwerere SiO_2 rascher absinkt. Wahrscheinlich wäre dieser Fehler bei der Verwendung des stark lufthaltigen Gels, das hier als Aerogel bezeichnet wird. Ref.] R. E. Lg.

g) Kautschukchemie.

Anonym, **Bericht des Crude Rubber Committee.** (Rubber Chem. Technol. **14**, 289, 1941.)

Im Sitzungsbericht wird ein Verfahren zur Bestimmung der Latexstabilität erläutert. Die Probe wird mit einem Synchronmotor von 17750 Umdrehungen pro Minute gerührt und steht in einem Wasserbad von 30° C. Die Zeit, die nötig ist, so große Flocken zu erzielen, daß sie nicht mehr durch ein 80 Masch.-Sieb gehen, wird als Stabilitätsmaß genommen. Zur Schnellbestimmung des Fremdkörpergehaltes im Kautschuk wird eine Probe kalt bis zur völligen Erweichung gewalzt und dann in Paracymol gelöst. Nach dem Filtrieren bleiben die Rückstände zurück und können so zur Wägung gebracht werden.
H.-J. Orthmann.

Altmann, R. F. A., **Analyse der Hevea Latex Proteine II. Identifizierung und Eigenschaften der isolierten Erzeugnisse.** (Rubber Chem. Technol. **14**, 300, 1941.)

Mit Hilfe genau beschriebener Sonderverfahren wurden folgende Aminosäuren erhalten und zum Teil kristallisiert im Bilde gezeigt: Arginin, Asparaginsäure, Dihydroxyphenylalanin, Glutaminsäure, Histidin, Leucin, Ornithin, Oxyprolin, Prolin, Tyrosin und Valin. H.-J. Orthmann.

Sears, W. C., **Ultrarotspektrum von Kautschuk und Hochpolymeren.** (J. appl. Physics **12**, 35, 1941.)

Es wurden die Absorptionsspektren nachstehender Filme im Strahlungsbereich von 2,2—14,8 μ gemessen: Rohkautschuk, weich und hart vulkanisierter —, Thermopren, Neopren und Pliofilm. Das Kautschukspektrum ähnelt dem langkettiger Paraffine, während sich bei den Polymeren der Einfluß der schweren Schwefel und Chloratome stark bemerkbar macht. Die Vulkanisation des Kautschuks ruft im Bereich von 2,2—12,5 μ einige neue Banden hervor, die auf die Vernetzungen zurückzuführen sind.
H.-J. Orthmann.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Obladen, A. I. G. Farben, Uerdingen, **Farben für das Baugewerbe.** (Chem. Technik **16**, 249, 1943.)

Aus dem umfangreichen Anwendungsgebiet der Farben werden die Farben für das Baugewerbe behandelt, und zwar nur die hierfür in Frage kommenden Farbkörper, während von einer Besprechung der angeriebenen Farben (Farbpasten, Lackfarben usw.) abgesehen wird. Der Verf. unterscheidet Farben, die zur Durchfärbung von Baustoffen und weiter Farben, die zum Anstrich von Baustoffen dienen. Für die Durchfärbung von Baustoffen steht eine Reihe meist anorganischer Pigmente zur Verfügung, mit deren Hilfe sich die von der Baustoffindustrie gewünschten Farbtöne erzielen lassen. Als Baustoffe zum Durchfärben kommen Asbestzementschiefer, Fassaden- oder Edelputz, Zementfließen, Steinholz, Linoleum u. a. in Frage. Nach Besprechung der einzelnen Arten folgt die Behandlung des umfangreichen Gebiets, in welchem Pigmente zum Anstrich von Baustoffen verwendet werden. Dieses Gebiet umfaßt Außen- und Innenanstriche auf Holzwerk aller Art und Rostschutzanstriche. Zum Schlusse werden noch die Leuchtfarben einer kurzen Betrachtung unterzogen, wobei besonders auf die diesbezügliche Anstrichtechnik und das Anwendungsgebiet hingewiesen wird. D.

Mannes, L.-Düsseldorf, **Über die Nebenprodukte der Paraffin-Oxydation.** (Chemie **57**, 6, 1944.)

Nach der großtechnischen Durchführung der Paraffinoxydation verfolgt man das Ziel, Seifenfettsäuren zu erzeugen, d. h. aliphatische Karbonsäuren mit etwa 10—20 C-Atomen, deren Alkalisalze in wässeriger Lösung Netz-, Schaum- und Waschvermögen besitzen. Auch für die Herstellung von synthetischem Speisefett sind diese Fettsäuren am geeignetsten. Es läßt sich jedoch bei der Luftoxydation von Paraffinkohlenwasserstoffen nicht vermeiden, daß neben Fettsäuren zwischen 10 und 20 C-Atomen auch solche niederer oder höherer Molekulargrößen gebildet werden. Nebenbei entstehen noch überoxydierte Karbonsäuren und neutrale sauerstoffhaltige Reaktionsprodukte, wie Alkohole, Adehyde und Ketone. Man betrachtet diese früher als zu unterdrükkende Abfallstoffe bezeichneten Stoffe nunmehr als Nebenprodukte, die das Verfahren bereichern und wirtschaftlicher gestalten. Es wird in der vorliegenden Arbeit die Bedeutung der Paraffinoxydation von der Seite der Nebenprodukte aus untersucht und zunächst auf die Abhängigkeit der Bildung derselben von den Rohstoffen und von den Verfahrensbedingungen näher eingegangen. Zum Schlusse wird noch auf ein anorganisches Abfallprodukt des Verfahrens hingewiesen, und zwar auf das Natriumsulfat, das in einer Menge von fast 50 Proz. des verarbeiteten Paraffins entsteht. Zur Ersparung der bei der Paraffinoxydation erforderlichen großen Schwefelsäuremengen läßt sich die Bildung des Natriumsulfats auch vermeiden, wenn die Spaltung der Seifenlösung durch elektrolytische Zersetzung erfolgt. Diese angeführten Nebenprodukte sind zu begehrten Rohstoffen geworden und haben die industrielle Bedeutung der Paraffinoxydation wesentlich erhöht, weshalb ihre Gewinnung und Verwertung von größtem Einfluß auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens ist. D.

m) Nahrungsmittelchemie.

Grau, R., und E. Kostenbader, **Versuche über Fleischtrocknung.** (Fleischwirtsch. **23**, 13, 1943.)

Auch wenn die Trocknung nach Einverleibung quellungsfördernder Stoffe vorgenommen wurde, leidet die nachträgliche Quellbarkeit stark, wenn die Stücke zu groß waren. Zerkleinerung zu Hackfleisch wirkt sehr günstig. Am besten quillt Trockenfleisch, das mit Zweiwalzentrocknung im Vakuum hergestellt wurde. R. E. Lg.

Schütz, K., **Landwirtschaftliche Schädlingsbekämpfung durch Schaumnebel.** (Z. Ver. Dtsch. Ing. **87**, 592, 1943.)

Man kommt bei der Bekämpfung des Kartoffelkäfers mit einem Viertel der Wirkstoffe aus, wenn man sie mit 0,2 Prozent eines Schaumbildners versetzt und die Flüssigkeit aufträgt, nachdem man sie mit Druckluft in Schaum verwandelt hat. R. E. Lg.

Wirz, F. G. M.-München, **Die Entfaltung des Vollkornbrotgedankens in und außer Deutschland.** (Gemeinschaftsverpflegung **1944**, 195.)

Um die großen ernährungsphysiologischen Vorzüge auszunutzen, ist zu bedenken, daß die Dispergierung durch Mahlung den Oxydationsschutz be-

seitigt, den die Hüllen im ganz erhaltenen Korn leisten. Da das Fett im Mehl bald ranzig wird, sollte die Dispergierung nicht lange vor dem Backen vorgenommen werden. Am günstigsten wäre es, wenn der Bäcker selber mahle. — Die Apparatur von Pays zur Aufbereitung des Korns durch Quellen, Aufkeimen, Zerreiben und Teigbereiten wird empfohlen. R. E. Lg.

Mohr, W., und E. Eysank-Kiel, **Die mikroskopische Prüfung der Wasserverteilung in der Butter, insbesondere der nach dem Zentrifugierverfahren (Alfa-Verfahren) hergestellten Butter.** (Fette, Seifen **51**, 267, 1944.)

Die Haltbarkeit der Butter vermindert sich nicht nur mit steigendem Wassergehalt, sondern auch mit dem Dispersitätsgrad des Wassers. Größere Wassertröpfchen sind ungünstig. Deshalb werden die mikroskopischen Verfahren, die es zur Zählung und Größenbestimmung der Wassertröpfchen schon gab, verbessert. Die nach der Separiermethode von Mohr gewonnene Butter hat Wassertröpfchen, die über 7 μ nicht hinausgehen. Die Butterbildung erfolgt hierbei unter Luftabschluß, ohne Buttermilchabscheidung, ohne Knetung durch unmittelbare Umkehr der Öl-in-Wasser-Emulsion in die Wasser-in-Öl-Emulsion. Greift die mikroskopische Untersuchung schon während der Herstellung ein, so kann man neben der Verkleinerung der Wassertröpfchen auch feststellen, ob der Emulsionsumschlag in allen Teilen eingetreten ist. R. E. Lg.

q) Kunststoffe.

Smethurst, P. C., **Druckstöcke aus lichtempfindlichen Kunstharzen.** (Plastics **6**, 108, 1942.)

Seit jeher wurden chromierte Gelatineschichten zur Übertragung von Bildern auf Metalldruckstöcke verwandt. Da es sich gezeigt hat, daß sämtliche Kolloide beim Chromieren die gleiche Lichtempfindlichkeit erlangen, wurden entsprechende Versuche mit Kunstharzen angestellt. Hierbei ergab es sich, daß vor allem die Polyvinylalkoholester dazu geeignet sind, die den bisher verwandten Gelatine- und Schellackschichten gegenüber eine größere Reinheit und Einheitlichkeit voraus haben. Zum Schluß wird eine kurze Übersicht über die bisher auf diesem Gebiete erteilten wichtigsten Patente gegeben. H.-J. Orthmann.

Blaschke, F.-Berlin, **Der übermolekulare Bau der organischen Werkstoffe.** (Umschau **1944**, 54.)

In wenigen Worten wird ein ausgezeichneter Überblick über die Grundbegriffe der Kondensation, Polymerisation und Polykondensation gegeben, wobei es in der Hauptsache darauf ankommt, ob gewisse Kleinmoleküle wie H_2O im entstehenden größeren Gebilde verbleiben oder abdissoziiert werden. Auch die Bedeutung des Ordnungsgrades für die technischen Eigenschaften wird klargemacht. R. E. Lg.

Vogel, R. E., **Ursprung und Verwendung von Lackrohstoffen.** (Lack-Farben-Z. **1944**, 100.)

Bei den Japanern läßt sich die Lackverwendung bis zum Ende des vierten Jahrhunderts feststellen. Ende des 17. Jahrhunderts versuchte man in Deutschland Lacklösungen herzustellen. — Überblick über die natürlichen Ausgangsstoffe und über Herstellung der künstlichen durch Polymerisation und Polykondensation. Noch spielen die Polymerisationsharze lacktechnisch eine untergeordnete Rolle. Aber ihnen gehört die Zukunft. R. E. Lg.

Karsten, E., **Zur Sikkativierung und Wetterbeständigkeit von Alkydharzfarben.** (Lack-Farben-Z. **1944**, 119.)

Allgemein rechnet man damit, das zu viel Sikkativ die Haltbarkeit der Anstriche vermindere. Geht man aber mit dem Zusatz der naphthensauren Salze des Mn oder Co noch weiter, so kommt es bei Alkydharzfarben zu einer Verbesserung der Haltbarkeit. Es kann sich nicht um eine Weichmacherwirkung der Naphthensäure handeln. Auch zeigen sich keine Rißbildungen, die zu erwarten wären, wenn ein besonders dichter Oberflächenfilm die Trocknung der darunterliegenden hemmen würde. R. E. Lg.

Bücherbesprechungen.

Die chemisch-technischen Untersuchungsmethoden in der Zellstoff- und Papierindustrie. Von R. Sieber. IX, 690 Seiten, mit 172 Abbildungen. (Berlin 1943, Springer-Verlag.) Preis geb. RM 36.—.

Die Zelluloseindustrie hat in den letzten Jahrzehnten eine gewisse Wandlung durchgemacht. Sie hängt damit zusammen, daß in diesem Zeitraum im Rahmen der großen industriellen Neuplanungen die regionalen Zellwolle-Werke aufgebaut wurden. Die Erzeugung künstlicher Fasern auf der Basis des Viskose-, Kupfer- und Azetatverfahrens beträgt zur Zeit mehrere hunderttausend Tonnen im Jahr. Davon entfällt der größte Teil auf die Herstellung von Viskosefasern. Ein wesentlicher Prozentsatz der Zelluloseerzeugung muß nunmehr für die chemische Weiterverarbeitung bereitgestellt werden. Als der „Schwalbe—Sieber" der Zellstoffindustrie zur Verfügung gestellt wurde, lag das Hauptinteresse auf der Erzeugung von Papierzellulose und die einzelnen Fabriken hatten ihren Produktionsgang maßgeblich auf diejenigen Analysendaten eingestellt, welche von der Papierindustrie verlangt wurden.

Der neue „Sieber" trägt dieser Tatsache Rechnung, indem Analysenmethoden aufgenommen wurden, welche speziell für die Kunstfaserindustrie Geltung besitzen sollen. Ausdrücklich muß hier gesagt werden „sollen", denn es ist leider eine allzubekannte Tatsache, daß es heute noch nicht gelungen ist, den Anforderungen der Kunstfaserindustrie entsprechende Merkmale für den Zellstoff aufzustellen. Daher besitzt das neue Werk, ohne daß seinem Verfasser hierin irgend eine Schuld zugeschoben werden kann, leider auch heute noch den Nachteil, daß darin keine Anleitungen zur Prüfung von Kunstfaser-Zellstoffen enthalten sind. Schuld hieran tragen lediglich die beiden aufeinander angewiesenen Industrien. Weder war nämlich die Zellstoffindustrie geneigt, sich dem neuen Abnehmer anzupassen, noch war die Kunstfaserindustrie in der Lage, klare Aussagen darüber zu machen, wie das von ihr benötigte Produkt beschaffen sein sollte. Es hat zwar unendlich viele Konferenzen gegeben, auf denen das Thema „Zellstoff-Prüfmethoden" immer wieder erneut durchgesprochen worden ist. Keine der Zusammenkünfte hat zu einer wesentlichen Verbesserung auf dem Gebiet der Prüfmethoden beigetragen. Die Besprechung des von R. Sieber mit viel Sorgfalt neubearbeiteten Werkes, gibt Anlaß zu den eben angestellten Betrachtungen. Es wäre wirklich zu wünschen, daß einem so vollkommen ausgestatteten Buch, wie es der neue „Sieber" geworden ist, ein besonderes Kapitel angefügt werden könnte, das eine Brücke zu schlagen imstande ist von der Zellstoff- zur Kunstfaserindustrie. Hierzu muß noch sehr viel praktische Arbeit geleistet werden.

Die chemisch-technischen Untersuchungsmethoden der Zellstoff- und Papierindustrie von Dr.-Ing. Rudolf Sieber als Nachfolger der chemischen Betriebskontrolle in der Zellstoff- und Papierindustrie von Dr. phil. Schwalbe und Dr.-Ing. Sieber sind zu einem stattlichen Handbuch angewachsen, obwohl einige Abschnitte wie Kesselspeisewasser und dessen Reinigung, Kohle, Überwachung des Feuerungsbetriebes und Untersuchung der Mineralschmieröle und konsistenter Fette in Wegfall gekommen sind. Der Wegfall der vorgenannten Abschnitte dürfte zwar für manche, insbesondere kleine Betriebe, die über wenig Literatur verfügen, als weniger angenehm empfunden werden; jedoch in Anbetracht, daß das Werk weiterhin in einem Band erscheinen sollte, gerechtfertigt sein. Die Wasseruntersuchungsmethoden beschränken sich diesmal vorwiegend auf Fabrikationswasser. Es ist allerdings schade, daß die bewährte Härtebestimmung nach Wartha-Pfeiffer weggelassen, während die weniger genaue Methode nach Boutron beibehalten wurde. Besonders hervorgehoben werden muß allerdings auf der anderen Seite die ausgezeichnete Bearbeitung der reinen Zellstoff-Prüfmethoden.

Das Kapitel „Spezifische Gewichte und Raumgewichte" hat eine weitgehende Erweiterung erfahren, was von der Zellstoffindustrie sehr begrüßt werden wird. Eine sehr gute Ausgestaltung und Erweiterung bringt auch der Abschnitt „Hauptbestandteile der Rohfaserstoffe", wobei noch die ausführliche Besprechung der einzelnen Zellulosebestimmungsmethoden und ihre Eigenarten hervorgehoben werden soll. Durch das schematische Vergleichsbild (Abb. 18) sind die nach den verschiedenen Untersuchungsmethoden erhaltenen stark abweichenden Werte für Zellulose weitgehendst geklärt und die Wahl der jeweils geeignetsten Untersuchungsmethode erleichtert. Ebenso haben die chemischen Untersuchungsmethoden in der Natron- und Sulfatzellstofferzeugung eine Erweiterung durch zum Teil neue Methoden erfahren. Das Gleiche gilt auch für die Sulfitzelluloseindustrie.

Es wäre sicher von Vorteil gewesen, wenn die Schwefelkiesuntersuchungsmethoden durch eine Blei-, Zink- und Arsenbestimmung ergänzt worden wäre, da diese ja zum Teil zur Auswertung der Abbrandanalysen von großer Bedeutung sind.

Die Aufnahme der physikalisch-mechanischen Prüfung von Zellstoffen ist sicher eine sehr zu begrüßende Erweiterung, da ja gerade die Kenntnis der Festigkeitseigenschaften für eine Gesamtbeurteilung eines Zellstoffes unerläßlich ist. Vollkommen neu und auch sehr ausführlich bearbeitet wurde das Kapitel Viskosität und Polymerisationsgrad, was in Anbetracht der Wichtigkeit dieser Bestimmungen für die chemische Weiterverarbeitung von Zellstoffen sehr zu begrüßen ist.

Die Zusammenfassung der konventionellen Kennziffern wie Alpha-, Beta- und Gammazellulose als auch Holzgummi und Kupferzahl u. a. m. zu einem eigenen Abschnitt kann als vorteilhaft bezeichnet werden, da ja die Ermittlung dieser Größen zu keinen wissenschaftlich wohldefinierbaren Produkten führt, sondern, wie bereits der Name sagt, lediglich nach genau genormten Analysenvorschriften erhaltene „Kennzahlen" ergibt. Die Untersuchungsmethoden der für die Papierfabrikation benötigten Hilfsstoffe sind in bekannt guter Weise zum Teil beibehalten worden, zum Teil auch verbessert oder vervollständigt worden.

Auf Grund der Aufgabenstellung und der Reichhaltigkeit an Analysenmethoden, wobei auch die ausländischen Methoden weitgehendst mit berücksichtigt wurden, ist dieses Werk bereits weit über ein „Buch über Betriebskontrolle" hinausgewachsen und kann wohl schon als „Handbuch für die gesamte Zelluloseforschung" bezeichnet werden, wobei die genauen Literaturangaben dem Werk zu statten kommen. Sehr vorteilhaft ist es, daß für fast alle vorkommenden Fälle mehrere Analysenmethoden vorliegen. Durch Abwägung der einzelnen Methoden auf Grund der erhaltenen Ergebnisse ist anzunehmen, daß sich mit der Zeit Verbesserungen und schließlich allgemein anerkannte Standardmethoden herausbilden, und die weniger geeigneten wieder in Wegfall kommen werden.

Zu begrüßen wäre es, wenn bei einer Neuauflage auch die Betriebskontrolle und die physikalisch-mechanischen Prüfmethoden in der Papier- und Pappenfabrikation mit derselben Ausführlichkeit und Gründlichkeit wie hier beim Zellstoff mit bearbeitet werden könnten, — selbst für den Fall, daß das Werk in zwei Bänden erscheinen müßte.

J. Löbering (Kelheim).

Kunststoffe im technischen Korrosionsschutz. Handbuch für Vinidur und Oppanol. Herausgegeben mit zahlreichen Mitarbeitern von Dr. Walter Krannich-Ludwigshafen. Gr.-8°. 432 Seiten, mit 213 Abbildungen, 1 Stammbaum und 23 Zahlentafeln. (München 1943, J. F. Lehmanns Verlag.) Preis geb. RM 30.—.

Das vorliegende Buch — herausgegeben von Dr. Walter Krannich — ist von einer Reihe von erfahrenen Fachleuten aus der Kunststoffpraxis, nämlich von Dipl.-Ing. H. Beck-Ludwigshafen, Dr.-Ing. W. Buchmann-Bitterfeld, Dr. W. Daniel-Ludwigshafen, Dipl.-Ing. H. Klant-Ludwigshafen, Dr. W. Krannich-Ludwigshafen, Dr. F. Löblein-Eilenburg, Dr. R. Röhm-Troisdorf, Dr. A. Schwarz-Ludwigshafen, Dr. A. Sirot-Bitterfeld und Ing. H. Wippenhohn-Bitterfeld geschrieben worden; und obwohl die Aufzählung dieser Namen bereits eine gute Lektüre vermuten läßt, versteht man zunächst nicht, wieso ein Buch von 440 Seiten ausschließlich der Behandlung und Verarbeitung von Polyvinylchlorid und Polyisobutylen gewidmet sein kann. Aber wenn man sich in die einzelnen Abschnitte vertieft, wird einem alsbald klar, welch eine Fülle von Einzelheiten bei dem Einsatz dieser Kunststoffe für die verschiedensten Zwecke beachtet werden muß und man versteht, daß die praktische Verarbeitung von Vinidur und Oppanol gewissermaßen eine Wissenschaft für sich ist, zumal die Anwendungsmöglichkeit dieser Werkstoffe — wie aus dem Buch mit aller Klarheit hervorgeht — eine so überaus breite ist. Das außerordentlich klar und anschaulich geschriebene Werk ist durch zahlreiche Bilder, die die Formung und Herstellung von Gegenständen aller Art aus Vinidur und Oppanol darstellen, sowie durch viele Tabellen und Kurvenbilder reichlich illustriert.

Jeder, der sich mit dem praktischen Einsatz von Kunststoffen und insonderheit mit den hier behandelten zu beschäftigen hat, wird in Krannichs „Handbuch für Vinidur und Oppanol" einen ausgezeichneten Wegweiser finden.

W. Scheele (Wuppertal).

Lehrbuch der organischen Chemie. Von Prof. Dr. Wolfgang Langenbeck. 5., verbesserte und ergänzte Auflage. 8°. XVI, 537 Seiten, mit 5 Abbildungen. (Dresden 1944, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis geb. RM 15.—.

Seit seinem ersten Erscheinen 1938 ist der „Langenbeck" ein fester Begriff nicht nur für den Chemiker, sondern weit darüber hinaus in allen organisch-chemisch interessierten Kreisen geworden.

Es ist schwer, die Vorzüge des Buches alle gebührend aufzuzählen. In erster Linie hat der Verfasser dem Studenten ein Lehrbuch in die Hand geben wollen, das von den einfachsten organischen Begriffen bis zu Anregungen aus speziellen Arbeitsgebieten in kurzer Form dem Leser die organische Chemie nahebringen soll. Es ist bestechend, welche Fülle von Stoff in ungewöhnlich prägnanter Form dem Leser geboten wird. Dabei ist die Art und Weise, mit der der Verfasser die Zusammenhänge der organischen Chemie darstellt, hervorragend in Klarheit und Stil.

Der Aufbau des Buches ist im ersten Teil dem des Beilstein entsprechend. Dies gibt dem Leser gleich von Anfang an Gelegenheit, sich mit der Ordnung der organischen Verbindungen im Beilstein vertraut zu machen, was bei späteren Arbeiten von großem Nutzen ist. Der Verfasser hat sich aber keineswegs etwa auf bloßes Aufzählen organischer Verbindungen und ihrer Darstellung beschränkt, sondern stets besonderen Wert auf chemische Zusammenhänge und Reaktionen gelegt. So ist z. B. eine übersichtliche Zusammenstellung der Reaktionen mit Grignard-Reagens ganz besonders hervorzuheben.

Die anfänglich gegebene Übersicht über die wichtigsten organischen Nachschlagewerke und Zeitschriften informiert den Leser über die chemische Literatur. In diesem Zusammenhang sei auch die reichliche Anführung von Literaturzitaten besonders erwähnt, die auf die wichtigsten Originalarbeiten des betreffenden Gebietes hinweisen und Anregungen zum Studieren von Originalarbeiten geben sollen. Auch auf die wichtigsten Punkte der geschichtlichen Entwicklung der organischen Chemie wird kurz hingewiesen.

Nachdem im ersten Teil, oder wie der Verfasser es nennt im ersten Buch, die Grundlagen der organischen Chemie festgelegt sind, werden im zweiten Buch spezielle Arbeitsgebiete behandelt.

Die gewählte Art der Darstellung ist von unschätzbarem Wert für den, der sich chemische Kenntnisse zu eigen machen will. Es gelingt dem Verfasser, den interessierten Leser zum selbständigen Denken anzuregen und ihm dadurch, vielleicht unmerklich für den Leser selbst, einen Überblick über Wesen und Zusammenhänge der organischen Chemie zu verschaffen. In jedem Kapitel überrascht von neuem die spannende Darstellung, die es ermöglicht, dem Verfasser ohne Ermüden bis zu den letzten Grenzen des Gebotenen zu folgen.

Den Isopren-Abkömmlingen ist ein besonderes Kapitel gewidmet. Darin sind nicht nur die hier üblicherweise beschriebenen Terpene aufgeführt, sondern weiterhin auch alle auf den Grundbaustein Isopren zurückzuführenden Verbindungen, wie z. B. die Sterine, in denen beim ersten Anblick der Formeln das Isopren als Baukörper nicht ohne weiteres zu erkennen ist. Ein weiteres Kapitel behandelt die Katalyse in der organischen Chemie, und zwar sowohl die heterogene wie die homogene Katalyse. Hier sind, geschickt mit der geschichtlichen Entwicklung verknüpft, die Theorien dieses Teils der Wissenschaft in eindringlicher und dabei nicht zu breiter Darstellung gegeben. Neben diesen beiden besonders bemerkenswerten Kapiteln sind selbstverständlich die Kohlehydrate, Eiweißkörper usw. ebenfalls vorbildlich bearbeitet.

Nach allem hier Angeführten könnte man vielleicht den Eindruck haben, der „Langenbeck" sei ein sogenannter „Wälzer". Dies ist aber keineswegs der Fall. Obwohl in der neuen Auflage die neuesten Ergebnisse der organischen Chemie mit verarbeitet sind, hat der Umfang dennoch nicht wesentlich zugenommen.

Das Buch, ursprünglich wohl für den Studierenden geschrieben, ist jedoch nicht nur für diesen, sondern für alle, die an der organischen Chemie interessiert sind, ein wertvoller Wegweiser zu den Gedankengängen und Problemstellungen der organischen Chemie. Heinz Peter (Leipzig).

Mathematik für Naturwissenschaftler und Chemiker. Eine Einführung in die Anwendungen der höheren Mathematik. Von Dozent Dr. Hugo Sirk. 4., verbesserte Auflage. XII, 301 Seiten, mit 126 Abbildungen und 1 Ausschlagtafel. (Dresden 1944, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis geb. RM 12.—.

Ein erfolgreiches Arbeiten auf dem Gebiete der exakten Naturwissenschaften ist ohne mathematische Formulierung der Ergebnisse nicht denkbar. Man erkennt dies besonders daran, daß solche Teilgebiete, deren mathematische Beschreibung wesentliche Schwierigkeiten bereitet und für die daher eine qualitative Beschreibung der Phänomene die Fassung durch exakt quantitative Begriffe ersetzen muß, in ihrer Entwicklung gegenüber den anderen stark gehemmt sind. In der Physik ist die Erforschung des flüssigen Zustandes ein charakteristisches Beispiel hierfür, in der Kolloidik gibt es deren viele: Die weitere Entwicklung der Kolloidwissenschaft steht und fällt mit einer stärkeren Durchdringung und mathematischen Erfassung der zahlreichen qualitativ bekannten Erscheinungen.

Wenn also der Verfasser in seinem sehr klar und zweckbetont angelegten Lehrbuch dazu beiträgt, die — vor allem in unserer jüngeren Generation und hier besonders oft bei den Chemikern — zutage tretende Abneigung gegen mathematische Formeln überwinden zu helfen, so ist dies ein sehr wichtiger Erfolg. Es ist dabei sinngemäß, daß die üblicherweise stark betonten grundsätzlichen Fragen wie z. B. der Stetigkeit einer Funktion, der Definition der Zahlenkörper usw. zugunsten jener Begriffe, die für eine praktische Anwendung notwendig sind, zurückgesetzt werden und daß die Notwendigkeit der eingeführten Begriffe zunächst stets an Beispielen dargelegt wird.

Ist das Verständnis für die Notwendigkeit einer mathematischen Untermauerung erst einmal geweckt, so wird sich der Wunsch nach einer exakten Kenntnis der Grundlagen der Mathematik ganz von selbst einstellen und es dürfte nur eine Frage der unseren jungen Studenten zur Verfügung stehenden Zeit sein, inwieweit sie sich rein mathematische Werke zur Ergänzung ihres Wissens vornehmen. Immerhin darf in diesem Zusammenhang vielleicht der Wunsch geäußert werden, daß nach Meinung des Referenten öfter stichwortartig Zusammenhänge zur reinen Mathematik angedeutet werden sollten.

Notwendige Vorkenntnisse für das Buch sind etwa die schulischen Grundlagen. Der Leser wird schrittweise und zunächst sehr ausführlich an den Begriff Differenzieren, an das Rechnen mit dem Differential, an das Integrieren und an Reihen herangeführt. Im zweiten Teil folgen Funktionen mehrerer Veränderliche mit den wichtigen Begriffen des partiellen und totalen Differentials, im dritten Abschnitt Differentialgleichungen.

Das Buch muß den jüngeren Semestern, soweit sie Mathematik nicht selbst als Fach studieren, wärmstens empfohlen werden. Auch dem Älteren, schon längere Zeit in der Praxis Stehenden kann es noch zahlreiche Anregung und Aufklärung geben. Die rasche Notwendigkeit der vierten Auflage beweist seine Beliebtheit. F. H. Müller (Leipzig).

Patent-Teil.

Die Patentlage auf dem Metallpulvergebiet.

Von Dipl.-Chem. Dr.-Ing. Bruno Waeser (Strausberg bei Berlin).

(Eingegangen am 8. Juli 1944)

Im Anschluß an die in dieser Zeitschrift[1]) vor kurzem gebrachte Übersicht der in den letzten 10 Jahren erschienenen Patente über Hartmetalle sollen hierunter die wichtigsten Patente etwa des gleichen Zeitraumes über Metallpulver kurz zusammengefaßt werden, wobei einige allgemeine Arbeiten einbezogen werden sollen und einleitend etwas weiter zurückgegriffen sei. Die gleichfalls angeführten Verwendungspatente sollen das Gebiet abrunden.

Man erzielt Metallpulver u. a. durch mechanische Zerkleinerung (neuerdings auch in Schwingmühlen), durch Elektrozerstäubung, durch Zersetzen geeigneter Verbindungen (Karbonyle, Nitrate, organische Abkömmlinge usw.), durch Fällung z. B. mittels elektronegativerer Metalle oder durch Reduktion (Eisenoxyd mit Wasserstoff, Goldchloridlösung mit Oxalsäure usw.). Metallpulver haben durch den Aufschwung der Metallkeramik erhöhte Bedeutung erlangt. — Schilling (DRP. 249314/1908) zersetzt Ammoniumwolframat durch Erhitzen in reduzierender Atmosphäre. Leiser (DRP. 270194/1911) behandelt Wolframsäure- oder Molybdänsäurepulver zunächst mit Ammoniak und dann bei 1100—1200° mit Wasserstoff. Die Firma Schlinck & Co. (DRP. 318177/1916) hat einen elektrisch beheizten Etagenofen angegeben, um z. B. pulverförmige Nickelverbindungen mittels Wasserstoff zu reduzieren. Bardt (DRP. 352783/1920) erhitzt Lösungen von Au, Ag, Hg oder Cu (5—6 Proz. Cu, 3—5 Proz. freie Schwefelsäure) mit lufttrocknen Sägespänen (etwa 0,75 kg auf 1 kg Cu) 30 Minuten auf 120—150°, wobei der Druck bis etwa 5 at steigt. Seyfferth (DRP. 443742/1925) mischt Metalloxydpulver (z. B. 88 Teile Kupfer- und 37 Teile Zinkoxyd) in Retorten oder dergleichen und erhitzt im Strom von Wasserstoff oder Methanoldämpfen, wobei sich unter schwachem Erglühen pulvrige Metallegierungen (70 Proz. Cu, 30 Proz. Zn) bilden, die er im Kohlensäurestrom oder im Vakuum erkalten läßt (durch Erhitzen von Kupferformiat auf etwa 400° bildet sich unter gleichen Bedingungen Kupferpulver). Die DRP. 466463/1926, 485639/1924, 493874/1926, 500692/1925, 511564/1926 545710/1930, 546353/1929, 547023/1929 sowie 563125/1930 der I. G. Farbenindustrie und ihrer Mitarbeiter beziehen sich auf Gewinnung von Reinmetallpulvern aus ihren Karbonylen (Fe, Ni, Co usw.).

Sauerwald[2]) verbreitet sich mit Hunczek, Kubik und Holub über Preßkörper aus Metallpulvern (Fe und Cu bei 3000 und 5000 kg/cm²). Die Röntgenuntersuchung deutet auf das Vorliegen innerer Spannungen. Weitere Versuche beweisen, daß bei Kupferpulver von etwa 0,1—0,05 mm Teilchengröße nach 3stündigem Behandeln mit Wasserstoff bei 900° ein Überwachsen von Kristallen über die Begrenzungsfläche auf benachbarte Kristalle eintritt. Hardy[3]) berichtet allgemein über das Pulvern von Metallen und Legierungen sowie über das Pressen bzw. Sintern der gewonnenen Pulver; er bezeichnet die Pulvermetallurgie als wirksamen Wettbewerber gegenüber Schmelz- und Maschinenverarbeitungsverfahren. Die Vitriolfabrik Johannisthal A. G. (Franz. P. 709124, DRP. 563184/1930) scheidet zunächst aus Lösungen von Cu oder seinen Legierungen durch Polysaccharide (Sägemehl) Metallpulver ab, trocknet in Gegenwart von Luft bis zur Verbrennung der organischen Stoffe und reduziert. Nach Angaben der I. G. Farbenindustrie A. G. (Schlecht, Schubardt, Duftschmid: DRP. 564254/1928, Belg. P. 359211/1929) sind die aus Karbonylen gewonnenen Metallpulver oder -flitter besonders geeignet, um zur Herstellung porösgeformter Metallgegenstände zu dienen. Die Tréfileries et Laminoirs du Havre (Franz. P. 736266/1931) fällt Lösungen durch solche Metalle, die in der Spannungsreihe möglichst weit entfernt stehen (Fe und Ni z. B. durch Al), wobei die Feinheit des Fällmetalls zugleich die Korngröße des gefällten Metalls regelt. Durch Zusatz gewisser Salze (Salmiak für Lösungen von Fe, Kochsalz für solche von Ni) ergibt sich eine weitere Beeinflussung der Korngröße. Als Zusatz für Kohlenbürstenkontakte bedient sich die Soc. Anon. Le Carbone (Franz. P. 741753/1931) eines solchen Kupferpulvers, bei dem jedes Teilchen mit Dünnschichten aus Silber überzogen ist.

Von Sykes[4]) rührt ein Beitrag über Pulvermetallurgie, dargestellt am Beispiel des Wolframs, her, in dem er auf die Herstellung von kompaktem W aus Pulver, die Regelung von Korngröße und -form, die Metallzemente und den Bau ölfreier Lager eingeht. Durau und Franssen[5]) geben eine Hochvakuum-Fräsapparatur an, die vakuumgeschmolzenes Cu unter völliger Vermeidung von Fett- und Quecksilberdämpfen herzustellen gestattet. Solches Kupfer zeigt bei 20° und Drucken unterhalb 1 mm Hg reine, jedoch nicht meßbare Adsorption von Stickstoff, Wasserstoff, Äthan, Äthylen und Kohlenoxyd, dagegen Chemosorption von Sauerstoff und Kohlensäure. Aus diesen Beobachtungen folgt, daß reinstes Kupferpulver nicht an der Luft zu erzielen ist. Das Can. P. 305425/1929 der Canadian Westinghouse Co. Ltd. (Driggs, Lilliendahl) bezieht sich auf nahezu kohlenstofffreie Sinterkörper aus Pulvern kohlenstoffhaltiger, hochschmelzender Metalle (Ta), die mit zur Oxydation des C unzureichenden Mengen Tantaloxyd im Vakuum vorerhitzt und erst dann gesintert werden. Die Moraine Products Co. (Short: USAP. 1922402/1930) setzt die in Formlinge überführten Metallpulver (z. B. 90 Cu, 10 Sn, 6 Salizylsäure und 0,53 Teile Salmiak) in dünnwandige Eisenkapseln ein, die in Tunnelöfen kurze Zeit hindurch über den Schmelzpunkt (927°) und dann länger auf etwa 800° erhitzt werden. Die Vereinigte Glühlampen und Elektrizitäts A. G. (Norw. P. 52304/1931) hält es für vorteilhaft, den zu sinternden Ansätzen (Rhodium, Wolfram, Molybdän usw.) solche Stoffe zuzufügen, die dabei nicht verdampfen,

[1]) Kolloid-Z. **106**, 229 (1944); allgemeines Schrifttum siehe ebenda.

[2]) Z. Metallkunde **21**, 22 (1929); Z. Elektrochem. angew. phys. Chem. **38**, 33 (1932); **39**, 750 (1933).

[3]) Metal Progr. **22**, Nr. 1, 32 (1932); Engng. Min. J. **134**, 373 (1933).

[4]) Metal Progr. **25**, Nr. 3, 24 (1934).

[5]) Z. Physik **89**, 757 (1934).

die aber bei der Kristallisations- bzw. Rekristallisationstemperatur im Metallkörper einen Dampfdruck entwickeln und innere Spannungen auslösen. Porige Massen ergeben sich, wie die I. G. Farbenindustrie A. G. (Belg. P. 368063/1930) zeigt, dadurch, daß Metallpulver bei verhältnismäßig niedriger Temperatur agglutiniert werden, bis ein gewisser Zusammenhalt gewährleistet wird; es folgen weitere Agglutinierungen bei erhöhten Temperaturen in reduzierender oder indifferenter Atmosphäre. Skaupy (DRP. 586621/1930) spritzt Metallteilchen (z. B. W-Pulver in Wasser, Alkohol oder Glyzerin) auf einen vor, bei oder nach dem Sintern entfernten Hilfskörper (aschefreies Papier, Holz usw.). Alkalimetalle pulverisiert Priess (DRP. 599464/1930) bei unter —90° in vorgekühlten Schutzgasen. Während die Franz. P. 659796/1928 und 760862/1933 die Erzielung von hochwertigem Eisenpulver aus Eisenkarbonyl zum Gegenstand haben, zeigt die I. G. Farbenindustrie (Ackermann) im Schwed. P. 76770/1930 weiter, daß die z. B. für Elektroden alkalischer Sammler bestimmten hochporigen Massen aus Fe, Ni oder Co zuerst bei 500—650° vor- und dann bei 800—1200° nachgesintert werden sollen, damit sie Porosität mit Festigkeit verbinden.

Auf die Untersuchungen von Trzebiatowski[6]) an gepreßten Metallpulver-Körpern mag hier lediglich ebenso verwiesen sein wie auf die allgemeinen Berichte von Jones[7]), Bouthron[8]) und Sterky[9]). Interessant ist ein Befund von Wyss (DRP. 595069/1931, DRP. 634311/1933; Schweiz. P. 179458/1933) über die Vermeidung des Entstehens pyrophorer Pulver durch Innehaltung entsprechender Reduktionsbedingungen (z. B. 10 g Eisen(II)-Oxalat, 1 Stunde, Stickstoff- bzw. Wasserstoffstrom, 400°, dann im Wasserstoffstrom rasch abkühlen). Das schwarze Eisenpulver ist semipyrophor; es entzündet sich an der Luft nicht bei gewöhnlicher Temperatur, sondern erst bei 150—170 bzw. 180°. Die Oxyde, Nitrate, Karbonate, Sulfate, Oxalate, Tartrate usw. des Co, Ni und Cu verhalten sich ähnlich. Schwarzkopf[10]) (Österr. P. 138748/1933) behandelt die aus praktisch chemisch reinen, pulverförmigen Ausgangsstoffen hergestellten Preßkörper wiederholt im Vakuum bzw. in reduzierenden Mitteln thermisch und unterzieht sie dazwischen mechanischer Zerkleinerung bis zur Erreichung praktischer Porenfreiheit. Die Harshaw Chemical Co. (Harshaw: USAP. 1986197/1932) überzieht Metallpulver elektrolytisch vorzugsweise mit solchen Metallen, die sich beim späteren Warmpressen leicht legieren. Ein Vorschlag von Vogt (Franz. P. 767089/1934) läuft darauf hinaus, Pulverteilchen (z. B. W + C) frei durch einen Hochfrequenzofen fallen zu lassen, so daß teilweises Schmelzen und Ausbildung kugeliger Formen eintritt. Bei der elektrolytischen Herstellung von Metallpulvern ist es nach Costa (USAP. 1977173/1932) vorteilhaft, an allen Stellen der Elektroden gleiche Stromdichten zu haben, die allein das Entstehen gleichfömiger Pulverteilchen gewährleistet. Die sich ständig drehenden Kathoden werden dazu kugelförmig oder zylindrisch ausgebildet, während die Gegenanoden halbkuglig oder halbzylindrisch sind. Die Kathode taucht nur zur Hälfte in den Elektrolyten, das abgeschiedene Metallpulver wird vom freien Teil mittels Schabern entfernt. Magnetisch besonders günstige Nickel-Eisen-Pulver erzielt die Telegraph Construction and Maintenance Co. Ltd. (Garnett, Smith: Brit. P. 419953/1933) durch Fällen entsprechender Salzlösungen mit Ammonioxalat, Zersetzen des Oxalatgemisches in einer Stickstoffatmosphäre bei etwa 300°, Reduzieren und Steigern der Temperatur auf 800—1000°. Krame (Schwed. P. 83523/1934) leitet das von der Schlagzerkleinerungsmaschine pneumatisch herausgeschaffte Pulver durch einen Windsichter. Die noch nicht genügend feinen Teilchen werden in die Mahltrommel zurückgebracht; der Rest wird über einen Zyklon in eine winddurchströmte Poliermaschine eingeführt (für Al-Pulver 50—100° in einer indifferenten Atmosphäre aus Verbrennungsgasen mit höchstens 2—4 Proz. Sauerstoff).

Hardy[11]) gibt einen guten Überblick über das gesamte Gebiet der Pulvermetallurgie. Die Herstellung der reinen Pulver erfolgt durch Elektrolyse oder durch Reduktion der Oxyde. Die Pulverdichte bestimmt das Verdichtungsverhältnis beim Pressen. Für W und Mo sind Abscheidungsverfahren entwickelt worden, die mit Hilfe von Kontrollen der Zeit und der Temperatur jede gewünschte Teilchengröße herzustellen gestatten. Für die Elektrolyse sind Stromdichte, Badtemperaturen, Verhältnis der Anoden- zur Kathodenfläche und Anwendung bestimmter Zusätze wesentlich (Pulverdichte bei Cu z. B. von unter 1 bis 4). Beim Mischen mit leichterem Gut bleibt die Seigerungsgefahr zu beachten; es geschieht im übrigen zweckmäßig durch dauerndes, unter Umständen auf 24 Stunden ausgedehntes Sieben meist unter Wasserstoff. Gebräuchliche Mischungen sind: Cu, Sn, Graphit und Pb für Lager, Cu und Ag oder Cu und Cd oder Cu und Al für Elektrotechnik, Fe, Cr, Ni und Mo für Sonderstahlteile, Ni, Co, Al und Fe für Dauermagnete. Beim Pressen der Pulvermischungen bestimmen Verdichtungsverhältnis und Raumgewicht des Pulvers die Dichte des Preßlings, die außer durch geringeren Druck auch durch Zumischen von beim Sintern verdampfenden flüchtigen Salzen bewußt herabgesetzt werden kann. Die Preßformen bestehen aus Sonderstählen oder extraharten Legierungen. Die Arbeitsgeschwindigkeit ist von der Art und Größe der Presse abhängig (bis zu 120 Teilen je Minute). Das Sintern geschieht durch elektrische Widerstandsheizung (besonders W und Mo) in einem Ofen mit Wasserstoffüllung (allgemein empfehlenswert) oder in geschlossenen, mit Holzkohle beschickten Glühkästen. Die Sinteranfangstemperatur beträgt rund zwei Drittel der Schmelztemperatur. Everest[12]) rühmt insbesondere den magnetischen Kernen aus Ni—Fe-Pulver mit einem nichtmetallischen Bindemittel sowie den aus reinsten Karbonylmetallen gepreßten Dauermagneten große Bedeutung nach. Werner[13]) weist darauf hin, daß der Sintervorgang in Metallpulvern an Hand der Messungen des Emaniervermögens verfolgt werden kann. Wiessner[14]) macht besonders auf Schweißelektroden aus Cu- und W-Pulvern, auf nickelplattiertes Eisenblech aus Ni—Fe-Pulver sowie selbstschmierende Lagerbronzen aus Metall-Nichtmetall-Pulver aufmerksam, während sich Herrmann[15]) über die viel-

[6]) Z. physik. Chem., Abt. B **24**, 75, 87 (1934); Z. physik. Chem., Abt. A **169**, 91 (1934).
[7]) Metallurgist **1935**, 10.
[8]) Tekn. Tidskr. **65**, Nr. 23, Bergsv. 41; Nr. 28, Bergsv. 52 (1935).
[9]) Jernkontorets Ann. **119**, 255 (1935).
[10]) Verwandt damit sind Schweiz. P. 174722/1933, Brit. P. 427719/1933 der N. V. Molybdenum Co. und Schwarzkopf.
[11]) Min. and Metallurgy **17**, 145 (1930).
[12]) Foundry Trade J. **54**, 329 (1936).
[13]) Z. Metallkunde **27**, 215 (1935).
[14]) Chemiker-Ztg. **60**, 586 (1936).
[15]) Aluminium **18**, 376 (1936).

seitige Anwendbarkeit von Aluminiumpulver verbreitet. Die Heraeus-Vakuumschmelze A. G. und Rohn (DRP. 619749/1930) erzielt hochwertige Ni—Fe-Pulver durch Reduzieren von Kristallen, die aus Lösungen eines entsprechenden Salzgemisches ausgeschieden werden. Die Permeabilität ist um 50—100 Proz. größer als die eines prozentual gleich zusammengesetzten Pulvers, das durch Reduktion eines gemeinsam gefällten Hydroydgemisches oder durch Schmelzen und Mahlen einer Ni—Fe-Legierung gewonnen worden ist. Nach Angaben der Western Electric Co. (Ellis) im Can. P. 346056/1933 ist es ratsam, Mischungen von Metallpulvern (Fe, Ni, Co und Glieder der Cr—Mo—W-Gruppe) so hoch zu erhitzten, daß eben Diffusion stattfindet. Die Hardy Metallurgical Co. (Hardy: USAP. 2001134/1933) formt Gegenstände aus pulvrigem Fe, Cr. Ni, Cu, Ag, Sn, Zn, Mo oder W unter Beifügung von Schwermetallseifen (Cu oder Zn-Stearat bzw. Oleat), Harz, Paraffin oder Kampfer und erhitzt in nicht oxydierender Atmosphäre. Zeiss (DRP. 620126/1933; Franz. P. 780698/1934) dispergiert das geschmolzene oder schmelzende Ausgangsmetall mit gekörnten, nachträglich entfernbaren Feststoffen (Sand, Glas, Porzellan, mit Katalysatoren getränkte Scherben usw.) in Gegenwart eines indifferenten oder sauerstoffhaltigen Gases (mit folgender Reduktion). Torikai (Franz. P. 774100/1934) läßt zwischen Elektroden aus dem zu pulverisierenden Metall einen Lichtbogen überspringen. Der Druck, der bis auf 0,0005 mm Hg herabgesetzt werden kann, richtet sich nach dem Siedepunkt des zu verarbeitenden Metalles, das dabei verdampft und sich als Pulver niederschlägt. Aus Metallen mit verhältnismäßig niedrigen Siedepunkten (Pb, Zn, Sn, Sb, Cd, Al) lassen sich dem Franz. P. 788358/1934 der Etablissements Expert-Resançon zufolge feinste Stäube durch Vernebelung der Schmelze mit einem schnell umlaufenden Rührer und Überführen der Metallnebel mit inerten oder reduzierenden Gasströmen in einem Niederschlagsapparat erzielen. Die Egyesült Izzolampa (Ung. P. 113112/1934) gelangt durch gemeinsame Reduktion eines Gemenges von Wolframsäure, Alkalioxyd und Bleiverbindungen z. B. zu W-Pulvern mit Alkalioxyd (bis 1 Proz.) neben Blei (bis 4 Proz.). Hardy (USAP. 2027532/1934, Brit. P. 441177/1935) reinigt die elektrolytisch gewonnenen Metallpulver durch Waschen mit Wasser, schleudert in Zentrifugen ab, formt, preßt und sintert unter Reduktion. Der notwendige Preßdruck erreicht nur etwa 10 Proz. desjenigen, der beim Verarbeiten von trocknem Metall notwendig sein würde. Die Elektrische Glühlampenfabriken Joh. Kremenezky A. G. (Österr. P. 143949/1934) hat sich Widerstände oder Leiter schützen lassen, die aus Metallpulvern von Mo, Ag, Al und Sn mit Kunstharzlacken als Bindemitteln bestehen. Eisenmetallpulver ergibt sich nach dem Brit. P. 441429/1934 der Wintershall A. G. durch Reduktion fein verteilter Eisenerze in Drehöfen bei 750—900° mit Kohlensäure—Wasserstoffgemischen. Zwecks Fabrikation metallkeramischer Bleche beliebiger Länge setzt Kratky (Österr. P. 144321/1933) Metallpulver in kleinen Mengen unter aufeinanderfolgendem Verdichten in eine längliche Kammer ein und unterwirft den austretenden, tafelförmigen Preßling der Sinterung mit anschließendem Bearbeiten durch Hämmern oder Walzen. Die Degussa (Ehrhart: DRP. 625049/1935) spritzt Edelmetallösungen auf Aluminiumbleche auf, reduziert, löst die Unterlage in Säure und verreibt den restlichen Edelmetallfilm zu Pulver. Wenn es sich darum handelt, Bleilegierungen (45—50 Proz. Pb, 16—30 Proz. Sn, 20—30 Proz. Cd, 5 Proz. Bi), die bei gewöhnlicher Temperatur geschmeidig sind, zu pulvern, so arbeitet die General Electric Co. Ltd. (Rees, Smithells: Brit. P. 438552/1934) bei Temperaturen innerhalb des Schmelzintervalls in Mörsern. Kramer gibt im Schwed. P. 85507/1935 eine Vorschrift für Bau selbstschmierender Lager aus z. B. 100 kg Cu-Pulver (Korngrößenbegrenzung durch Siebe mit 20 und 50 Maschen auf 25,4 mm, linear gerechnet), die in einer Drehtrommel mit 10 kg Sn-Pulver und 1 kg Salmiakpulver auf ungefähr 250° vorerhitzt, dann bei 800 at geformt und zum Schluß 10 Minuten hindurch auf 900° gehalten werden. De Bats (USAP. 2040168/1932) läßt flüssiges Metall in einer Kühlflüssigkeit (Wasser, wässeriger Alkohol oder dergleichen) auf eine sich schnell drehende Platte (MgO) fließen. Die gegen die Behälterwand geschleuderten Kügelchen bedecken dünnste Oxydhäutchen, die durch reduzierendes Nacherhitzen leicht zu entfernen sind.

Von Balschin[16]) (Russ. P. 57826/1939) rühren Überblicke über die Theorie metallkeramischer Verfahren her. Kikuchi[17]) bestimmt die Härte von Preßkörpern aus pulverförmigem Cu, Zn, Ag, Duralumin, Cu—Zn, Ag—Cu usw. in Abhängigkeit von Korngröße, Preßdruck und Anlaßtemperatur. Die Härte steigt mit dem Preßdruck und der Körnungsfeinheit. Die Ecla-Verfahren A. G. (Franz. P. 801270/1936; siehe unter Hevaloid A. G.) mischt z. B. 15 g Drahtenden aus Fe (Durchmesser 0,2—1 mm, Länge 0,05—5 mm; die Länge muß größer sein als der Durchmesser) mit 15 g Cu-Pulver sowie 10 g Alkohol, preßt und verschweißt bei 800—850° im Hochfrequenzofen zu Lagermetall. Porige Metallgegenstände für Filter, Kontakte, Lager, Gußformen usw. erzeugt die Shellwood-Johnson Co. (Schellens: USAP. 2042635/1931) z. B. aus Fe- und (5 Proz.) Cu-Pulver, die auf 1150° so erhitzt werden, daß das schmelzende Cu die Eisenteilchen umhüllt und sie beim Erstarren verbindet. Die Akkumulatorenfabrik A. G. (Franz. P. 801060/1936) geht bei Herstellung von Filtern, Formen, Dochten, Sammlerplatten oder Katalysatoren aus porigen Metallmassen nicht von Metallpulvern, sondern von Oxydmehl mit Zusätzen von mehrwertigen Alkoholen, Teerdestillaten, Ammonbikarbonat, Holzkohle usw. aus, die dann in Gegenwart eines Reduktionsmittels so hoch erhitzt werden, daß unter Reduktion Sinterung eintritt. Das Schwed. P. 87501/1934 der Ver. Edelstahl A. G. erstreckt sich auf gesinterte Hohlkörper aus über 50 Proz. Karbiden (Borid, Nitrid) von W, Mo, Ta, Ti mit Fe, Ni, Co, Cr, W, Mo und Ta, die unter Elektrolytzusatz in Formen aus keramischen Massen oder Gips gesintert werden. Das DRP. 640649/1934 der New Jersey Zinc Co. hat die Kondensation von Zinkstaub aus Zn-Dämpfen in Kammern zum Gegenstand, die unter möglichst gleichbleibendem Druck dauernd mit inertem Gas gefüllt gehalten werden. Scholtès (Franz. P. 802603/1935) preßt Gemenge feinstverteilter Metallpulver in feuerfeste Formen, verschließt hermetisch, erhitzt über den Schmelzpunkt des am niedrigsten schmelzenden Bestandteiles und schreckt ab. Auch die Chrysler Corp. (Langhammer, Calkins: USAP. 2074185) empfiehlt ein ähnliches Vorgehen, indem sie gepreßtes Fe—Cu-Gemisch bei 1150° sintert, sofort in kaltes Wasser einbringt, nicht oxydierend glüht und in Öl abkühlen läßt (Sintermasse aus 85 Proz. Fe und 15 Proz. Cu; Sintertemperatur für 85 Proz. Cu und

[16]) Metal Ind. Herald (russ.) **16**, Nr. 17, 87; Nr. 18, 91 (1936); **18**, Nr. 2, 124; Nr. 4, 89 (1938).
[17]) Kinzoku no Kenkyu **14**, 64 (1937).

15 Proz. Sn etwa 815°). Aus W-Pulver oder dergleichen bestehende Formkörper verwandelt die Canadian General Electric Co. Ltd. (Millner, Tury: Can. P. 361227/1934) durch Erhitzen in inerter Atmosphäre auf die Temperatur schnellen Kristallwachstums (für W etwa 2000°) in großkristalline Massen. Nach Muchatschew (Russ. P. 48191/1935) lassen sich Metallpulver durch Sintern unter Ausschluß von Luft zu porösen Metallfiltern vereinigen. Die Hevaloid A. G. (Franz. P. 47669/1936 zum weiter oben zitierten Franz. P. 801270 der Ecla-Verfahren A. G.) will beim Hochfrequenz-Verschweißen von Metalldrahtenden zu porigen Gegenständen das Anhaften an der Wand u. a. durch Entfernen aus der Form oberhalb der Schweißtemperatur verhüten. Dem USAP. 2082126/1934 von Schulz zufolge soll es vorteilhaft sein, eine Mischung von gröberen und feineren Teilchen (durch Reduktion von CuO mit 60 Proz. H und 40 Proz. N) zu sintern.

Eine Untersuchung von Goetzel[18]) erstreckt sich vornehmlich auf die Vorzüge (Fortfall von gießtechnischen Schwierigkeiten, ungewollten Verunreinigungen, Nacharbeit und Abfall) bzw. Nachteile (hohe Preise von Pulvern, Matrizen und Stempel) metallkeramischer Verfahren in der Reihenfertigung; die Anwendung beschränkt sich zunächst auf selbstölende Lager, rostfreie und Sonderstähle, Schneidewerkzeuge, mehrschichtige Metallkörper. Grube und Schlecht[19]) veröffentlichen ausführliche Untersuchungen über in sorgfältig gereinigtem Wasserstoff gesinterte und dann mechanisch nachbearbeitete Metallpulver-Preßkörper (aus Mo- und Ni-Karbonylen). Eine Erhöhung der Sintertemperatur ist hinsichtlich Dichtesteigerung allgemein wirksamer als eine Vermehrung des Preßdruckes. Der elektrische Widerstand wächst bei Temperatursteigerung zunächst mit auffallend großem Koeffizienten, weil sich die Erhöhung durch adsorbierte Gasschichten an den Korngrenzen auswirkt; der Eintritt der Gasentbindung verrät sich durch Absinken des Widerstandes, dem später ein neuer Anstieg folgt. Die Brinellhärte fällt anfangs bei Preßdrucken über 2000 kg/cm² mit zunehmender Sintertemperatur deutlich (bei kleineren Preßdrucken nicht); diese Erscheinung ist als Erholungserscheinung infolge einer Verfestigung beim Pressen zu deuten. Ab 600 Grad setzt Härteanstieg mit merklichem Kornwachstum ein, ab 650° wird ein Größerwerden der Zugfestigkeit beobachtet. Hoyt[20]) gibt einen allgemeinen Überblick über die Metallkeramik, während von Jones[21]) beachtenswerte Beiträge über metallkeramische Verarbeitung von Al- und Al-Legierungspulver herrühren. Brun (Franz. P. 819838/1936) vermeidet dadurch innere Spannung, daß er beim Einfüllen von Metallpulvern in Formen gleichzeitig Zentrifugalkräfte wirken läßt. Die Soc. Anon. Seri-Holding (Franz. P. 822858/1936) geht z. B. von Ansätzen aus 84 Proz. Gußeisen- und 14 Proz. Cu-Pulvern mit 2 Proz. Borax (angerührt in Methanol) aus. Romanow (Russ. P. 51598/1935) beschickt Reaktionsgefäße mit Metallkarbonylen und leitet in verschiedenen Höhen heiße Inertgase ein. Die I. G. Farbenindustrie A. G. empfiehlt im Brit. P. 483458/1937, im Schwed. P. 97804/1937 bzw. im Franz. P. 827430/1937 die aus Metallkarbonylen gewonnenen Metallpulver (besonders Fe) vor Benutzung der Windsichtung zu unterwerfen, da die feinsten Teilchen die besten magnetischen Eigenschaften aufweisen.

Groom[22]) beschreibt die Herstellung und die Verwendung von Magnesiumpulver für nicht gießbare Magnesium-Sinter-Legierungen sowie ultraleichte poröse Massen. Die Dichte von gesintertem Reinmagnesium liegt unter 1. Smith[23]) erwähnt, daß sich die Pulvermetallurgie in der Praxis auf Anfertigung von duktilem W, Mo und Ta, von porösen Massen, von elektrischen Kontakten sowie von Elektroden beschränkt. Über die neueste Entwicklung des in Rede stehenden Gebietes berichtet ferner Wretblad[24]) und Honisch[25]), während Hardy[26]) mit Balke wirtschaftliche Momente in den Vordergrund rückt bzw. Chaston[27]) in erster Linie die Metallpulverherstellung behandelt. Comstock[28]) sowie Fox[29]) unterstreichen die zunehmende Bedeutung der Pulvermetallurgie. Baukloh und Menke[30]) haben u. a. ermittelt, daß Eisenpulver in einer Wasserstoffatmosphäre besonders gut frittet, woraus sie auf Befreiung der Eisenkristalle von ihren Oxydschichten durch Reduktion schließen; zahlreiche weitere Versuche machen es wahrscheinlich, daß die Dampfphasen der Metalle bei der Frittung eine wesentliche Rolle spielen. Noel, Shaw und Gebert[31]) gehen nach einer Übersicht über die Methodik der Metallpulverherstellung auf die Prüfung der Pulver durch Bestimmung der Teilchengröße durch mikroskopische Auszählung oder im Turbidimeter nach Wagner[32]) bzw. durch die verbesserte Windsichtung nach Roller[33]) ein. Um beim Bau von selbstschmierenden porösen Lagern die Verdichtbarkeit von Mischungen aus harten und weichen Metallen zu erhöhen, setzt die Robert Bosch A. G. (Brit. P. 491415/1937) das weichere Metall in Form eines Pulvers zu, dessen Volumengewicht geringer ist als das des harten Bestandteiles (Beispiel: 20 Proz. Cu + 2 Proz. Sb + 2 Proz. Graphit, Rest Fe). Schoop und Bosshard (Schweiz. P. 198468/1936) erzielen dadurch nicht pyrophore Bronzepulver, daß sie das flüssige Metall mittels eines Preßgasstrahles zerstäuben und den Strahlkegel gemeinsam mit Strahlen von Wasserdampf sowie feinzerteiltem Wasser (mit oder ohne Glyzerinzusatz) auf eine bewegte, hochglanzpolierte und gekühlte Oberfläche richten. Interessant ist das

---

[18]) Werkstattstechn. u. Werksleiter **31**, 446 (1937) und allgemein (zum Teil mit Schwarzkopf) Iron Age **146**, Nr. 12, 39 (1940); Metals and Alloys **12**, 30, 154 (1940); Metal Ind. (London) **57**, 364 (1940).

[19]) Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44**, 367 (1930).

[20]) Metal Progr. **32**, 749 (1937); **33**, 157 (1938).

[21]) Aluminium Non-ferrous Rev. **3**, 118 (1938); Light Metals (London) **1**, 166 (1938); Sands, Clays, Minerals **3**, 247 (1938); Metal Treatment **5**, Nr. 17, 13 (1934).

[22]) Light Metals (London) **1**, 33 (1938).

[23]) Sci. American **160**, 80 (1931).

[24]) Jernkontorets Ann. **122**, 537 (1938).

[25]) Chemiker-Ztg. **62**, 829 (1938).

[26]) Metal Ind. (London) **53**, 171 (1938); **54**, 51 (1939); Engng. Min. J. **140**, Nr. 2, 85 (1939); Metal Treatment **4**, 145 (1938).

[27]) Metal Treatment **4**, 49 (1938).

[28]) Metal Progr. **34**, 505 (1938); **35**, 343, 576 (1939); Mech. Engng. **60**, 801 (1938); Metals Technol. **5**, Nr. 4, Techn. Publ. 926 (1938).

[29]) Machinery (London) **53**, 342 (1938).

[30]) Ges. Freunde Techn. Hochsch. Berlin Ber. **1937**, 43; Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **18**, 59 (1939).

[31]) Metals Technol. **5**, Nr. 4, Techn. Publ. 928 (1938); Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr. **128**, 37 (1938).

[32]) Proc. Amer. Soc. Test. Mater. **33** II, 553 (1933).

[33]) Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **3**, 212 (1931).

USAP. 2134366/1936 der Hardy Metallurgical Co. (Hardy) über Erzeugung von Blechen, Rohren, Drähten oder Stangen aus Metallpulver, das durch Walzen oder Strangpressen in die gewünschte Form gebracht und dann durch Glühen vertestigt wird (reine Metalle oder Cu—Cd, Fe—Ni—Co, Cu—Pb usw.). Bei der Blechherstellung führt man das Pulver auf einem endlosen Stahlband durch Walzen und weiter durch einen Glühofen; nach Abheben des Bleches wird das gekühlte Band von neuem mit Metallpulver beschickt. Pulverförmigen Antifriktionslegierungen mit leichtschmelzenden Bestandteilen setzt Karetnikow (Russ. P. 53329/1937) vor der Pressung und Sinterung Glyzerin-Bleiglättegemische zu. Die Metallpulver A. G. (DRP. 670031/1934) granuliert Bronzemetall zunächst, walzt dann unter Fettzusatz zu dünnen Schuppen und schlägt nunmehr zu Bronzepulver aus. Gute Werkstoffe für elektrische Kontakte stellt die Mallory & Co. Inc. (Hensel: USAP. 2145690/1937) durch Pressen von 50 Proz. CdO, 20 Proz. Graphit, Rest Ag (oder Cu) und Sintern in Luft bei 825—850° her (1 Stunde). Die I. G. Farbenindustrie A. G. schreibt im Brit. P. 497844/1937 vor, Metallpulver mit vorzugsweisen Schüttgewichten von 0,5—1 kg je Liter bei Temperaturen über 650° zu sintern. Geeignete Pulver werden durch Gasreduktion der gefällten oder geschmolzenen, stückigen Oxyde bei niedriger Temperatur oder aus Karbonylen bzw. flüchtigen Chloriden erhalten. Nickelkarbonyl liefert z. B. ein Ni-Pulver mit 0,9 kg Liter-Schüttgewicht und läßt in flachen rechteckigen Formen im Wasserstoffstrom bei 1000° (8 Stunden) Sinterplatten mit 85 Proz. Porenvolumen entstehen. Beim Sintern von Al-, Mg- oder Zn-Pulvern ist es nach Skaupy (DRP. 673505/1935) vorteilhaft, durch kleine Zusätze aus Halogenverbindungen für Beseitigung der Oxydschichten zu sorgen. Tietig (USAP. 2133761/1937) erhitzt Preßkörper aus z. B. 20 Proz. CuO, SnO_2, ZnO oder CdO neben Metallen reduzierend ohne Legierungsbildung bei höchstens 925°. Sinterkontaktmassen bestehen nach dem USAP. 2154700/1936 von Ruben aus Cr-Pulver mit 10 Proz. Sn bzw. nach den USAP. 2154288/1937 der Siemens & Halske A. G. (Scholz) aus W, Mo oder Ta, die mit geschmolzenem Cu imprägniert und dann mit rauchender Salpetersäure abgebeizt werden. Jones (Brit. P. 503874/1937) verhütet die Oxydation der Metallpulver während der Sinterung durch Zusatz von Hydriden des Cu, Ti, Zr oder der Alkalimetalle. Handy und Harman (Comstock: USAP. 2162701/1937) gelangen dadurch zu mosaikartig gemusterten Gegenständen, daß sie die Metallpulver je für sich sintern, aus den erzielten Blöcken kleine Teilstücke entnehmen, zum Mosaik zusammensetzen und schließlich unter Druck erneut auf Sintertemperatur bringen. Die Stahlwerke Röchling-Buderus A. G. (DRP. 675871/1931) schlägt den zu frittenden Metallkörpern aus Fe, Ni, Cr, Co, V, Mo, W, U, Ta oder Ti (Pressen bei 900—1200°, Abschrecken, Anlassen bei 300—900°) bis zu 15 Proz. eines vergütbaren Cu—Be (0,3—7 Proz. Be in der Gesamtlegierung) zu. Die Johnson Matthey & Co. Ltd. und A. R. Powell (Brit. P. 506432/1937) fällen die zu pulverisierenden Metalle zusammen mit einem später entfernbaren Verteilungsmittel. Silber- und Kalziumnitrat werden z. B. im Verhältnis Ag zu CaO wie 1 zu 1 in Wasser gelöst und die Lösung in eine siedende Natron- oder Sodalauge eingegossen. Der erzielte Niederschlag wird gewaschen, getrocknet, auf 300—900° vorerhitzt und schließlich durch Essigsäure von Kalk befreit. De Bruchard (Franz. P. 844187/1938) will die mechanische Zerkleinerung in mehreren Arbeitsgängen vornehmen. Je feiner die Pulverteilchen werden, um so kleinere Durchmesser erhalten die Mühlenkugeln, da sonst die Pulver matt und grau aussehen. Die Glacier Metal Co. Ltd. Melhuish und Bate (Brit. P. 509843/1938) mischen die höher und niedriger schmelzenden Metallkomponenten für Lager (z. B. Cu und Pb, Fe und Pb, Cu und Weißmetall) in flüssigem Zustand, vergießen zu Barren und pulvern diese. Merle (Franz. P. 843208/1938, Ital. P. 365150, 365180, 365248/1938) gießt das zu zerkleinernde Metall schmelzflüssig auf eine so schnell bewegte Unterlage, daß sich darauf beim Abkühlen eine dünne Metallhaut bildet, die dann für sich pulverisiert wird.

Neue zusammengefaßte Übersichten über das Gebiet der Metallpulver im weitesten Umfang rühren von Comstock[34]), Fast[35]), Jones[36]), Kieffer[37]), Leach[38]), Rollfinke[39]) u. a.[40]) her. Halls[41]) unterstreicht die hervorragende Geeignetheit von elektrischen Kontakten aus Ag—Ni-Pulver, während Meier[42]) außerdem die Verwendung der gut zu bearbeitenden, gesinterten Verbundstoffe aus W und Cu—Ni für Ausgleichgewichte an Fliehkraftreglern, für Kreiselgeräte, für Behälter zur Aufbewahrung von Radium sowie als Abschirmwerkstoff für Röntgenröhren würdigt. Hardy[43]) setzt sich für Bau von Kommutatorsegmenten aus Cu-Pulver-Preßkörpern ein. Versuche von Nagai[44]) über metallkeramische Massen aus 95—98 Teilen Al- oder Mg-Pulver mit 2—15 Teilen ZnO, MgO, PbO, Al_2O_3, Cr_2O_3 und SiO_2 (Preßlinge, 1—3 Stunden bei 1450—1500°) zeigten, daß sich Gemische aus Zn + ZnO sowie Al + Tonerde günstig verhielten, während solche mit MgO zunächst weniger befriedigten, weil freies MgO vorlag und die Brenntemperaturen zu niedrig waren. Nach Frank lassen sich Preßstücke aus Aluminiumbronzepulver dadurch erzeugen, daß man zwischen 0 und 50° unter Zusatz von Kohlenwasserstoffen, Fettsäureestern, Harzen usw. als Bindemittel preßt. Um das Sintern magnetisierbarer Metallpulver (Fe, F-Legierungen) während des Glühens zu verhüten, fügt die Siemens & Halske A. G. (Kornetzki: DRP. 680359/1937) $CaCO_3$ oder CaO oder dergleichen vorher als Mehl zu, das später durch Salzsäure, Wasser—Glyzerin-Gemisch oder Zuckerlösung wieder herausgewaschen wird. Berghaus (Franz. P. 841904, 842197/1938; Ital. P. 364899/1938, 373074/1939; Brit. P. 504249/1938) unterwirft die Pulverpreßlinge der Erhitzung, indem er sie so als Kathode in eine Vakuumgasentladung einschaltet, daß sie völlig von Glimmlicht bedeckt sind. Dem zur Herstellung und Erzeugung von elektrischen Bürsten oder porigen Lagern bestimmten Metallpulvern werden zweckmäßig 0,0025 bis 0,03 Gewichtsprozent Kerosen zugegeben (Gliddern Co. bzw. Drapeau, Johnstone, siehe unten, USAP. 2173100/1937). Zur Feinstverteilung von Au,

[34]) Metal Progr. **35**, 465 (1939).
[35]) Philips' techn. Rdsch. **4**, 321 (1934).
[36]) Metal Ind. (London) **56**, 69, 225 (1940); Metals and Alloys **9**, 125 (1938).
[37]) Metall u Erz **37**, 67, 88 (1940); Z. techn. Physik **21**, 35 (1940); Kieffer und Hotop, Stahl u. Eisen **60**, 517 (1940).
[38]) Metal Progr. **36**, 530 (1939).
[39]) Z. Ver. Dtsch. Ing. **84**, 681 (1940).
[40]) Steel **107**, Nr. 6, 46 (1940).
[41]) Electrician **123**, 454 (1939).
[42]) Z. Ver. Dtsch. Ing. **83**, 1094 (1939).
[43]) Metal Progr. **36**, 57 (1939).
[44]) Dainippon Yogyo Kyokwai Zashi (J. japan. ceram. Assoc.) **48**, 208 (1940).

Ag, Cu, Ni, Al oder dergleichen im Schmelzfluß bedient sich die Degussa (Brit. P. 509973/1938) einer Schleuderscheibe. Die Metal Hydrides Inc. (Alexander: USAP. 2163224/1937) baut Legierungen aus Cu, Ni oder Ag mit Ti, Zr, Hf oder Th in der Weise auf, daß sie erstere Metalle mit den Hydriden der anderen hoch erhitzt. Winnicki (Geller: DRP. 685576/1937) zerstäubt flüssiges zur Pulverisierung bestimmtes Metall aus Düsen und kühlt sofort in inerten oder reduzierenden Gasen bei erhöhtem Druck ab. Die Glidden Co. (Drapeau, Klinker, siehe oben: USAP. 2181123/1937) verbessert die Kompressibilität von Metallpulver durch mechanische Deformation (Hämmern) und Vorerhitzen in nicht oxydierender Umgebung. Aus einer essigsauren Cu—Pb-Lösung (im Liter 94,8 g Blei- neben 49,9 g Kupferazetat, 15 g Essigsäure, 2 g Kochsalz) scheidet die Hardy Metallurgical Co. (Mantell: USAP. 2182567/1936) bei hohen Stromdichten (anodisch 8,8 und kathodisch 17,6 A/Quadratfuß) mit Hilfe von 4 Kupfer- und 1 Bleielektrode Bleipulver ab, das mit Cu überzogen ist. Bei der Herstellung gesinterter permanenter Magnete aus einer Fe—Ni—Al-Legierung ist es nach Angaben der Metallgesellschaft A. G. (Franz. P. 845650/1938) zweckmäßig, die Pulver für sich oder zusammen auf 700—900° vorzuerhitzen. Die Mallory & Co. Inc. (Hensel: USAP. 2180984/1937, s. a. 2178992/1939) erzielt elektrische Kontakte durch Preßsinterung von Pulvergemischen aus 25—75 Proz. eines Nitrids von Ti, Zr, Hf, V, Nb oder Ta, bis zu 50 Proz. Mo, W oder ihren Carbiden sowie 1—50 Proz. Ag, Cu oder Au. Für Lager ist ein Gemisch aus 25—90 Proz. Bronzepulver, 67,5—9 Proz. Cu-Pulver und 17,5—1 Proz. Sn-Pulver besonders geeignet (Johnson Bronze Co.: Ital. P. 368499/1938). Das Fritten von Metallpulverpreßlingen geschieht nach Looser-Warncke (Schweiz. P. 207105/1938) unter Einwirkung eines hochfrequenten Kraftfeldes in C enthaltenden Gasen. Das DRP. 689372/1934 der Siemens & Halske A. G. (Scholz) betrifft Einzelheiten des Aufbaues elektrischer Kontakte unter Verwendung von gesinterten porösen Metallen in Leistenform. Aus dem Schweiz. P. 206987/1938 der Deutsche Eisenwerke A. G. verdient angeführt zu werden, daß Schleuderguß-Kokillen im Innern eine 5—10 mm starke Schutzschicht aus porös-gesintertem Metall tragen sollen (s. u.). Die I. G. Farbenindustrie A. G. (Ital. P. 371055/1939) reduziert die Oxyde von Cr, Mn, V, Ta, U, Be, Nb, Si, Ti und Al gleichzeitig mit Hilfe von Kohle und Wasserstoff bei 1000—1200° und 20—40 mm Druck. Elektrische Kontakte bestehen nach USAP. 2199458/1939 (Mallory & Co. Inc., Hensel, Emmert, Wiggs) aus W, Mo, Ni, Co oder Fe in Pulverform mit einer Legierung des Ag (75 Proz., neben 0,5—5 Proz. Ca, Ba oder Sr) als Bindemittel, nach USAP. 2200854/1939 (Ruben) aus Ag und Cu neben 0,1—10 Proz. V_2O_5 bzw. nach USAP. 2200855/1939 (Ruben) aus Ag oder Cu mit 0,1—25 Proz. Sb_2O_3. Handy & Harman (Comstock: USAP. 2188873/1938) pressen edelmetallhaltige Metallpulver (70—95 Proz. Ag, Rest- Ni oder Mo und 4—5 Proz. Graphit) zu Barren und lassen dann abwechselnd ein Glühen auf Sintertemperatur und ein spanloses Verformen folgen. Das Dän. P. 57331/1938 der AEG bezieht sich auf kontinuierliche Herstellung von Sinterlegierungen leicht oxydabler Metalle (Al) neben Fe in einem Wasserstoff-Röhrenofen auf Förderbändern (Glühzone 1000 bis 1400°, Kühlzone 600°). Die oben bereits erwähnten Schleuderguß-Kokillen der Deutsche Eisenwerke A. G. (und ähnliche Hohlformen) lassen sich gemäß DRP. 692533/1939 (Köhler) durch Einschleudern des Sinterpulvers in von Hochfrequenzspulen umgebene Formen oder gemäß DRP. 693032/1938 (Gräf) durch Rollen bzw. Biegen von gesinterten Platten im warmen Zustand erzielen. Heuberger (Schwed. P. 98833/1937) hält es für ratsam, den zur Anfertigung von Dynamobürsten bestimmten Pulvermetallen nur soviel S, Se oder Te zuzusetzen (bei Cu z. B. 0,75 Proz. S), daß sich noch keine Sulfide, Selenide oder Telluride bilden können. Die Ital. P. 373764/1939) und 374961/1939 von Ghiglione erstrecken sich auf poröse Metallkörper aus Fe-Drahtstückchen mit dünnem Cu-Überzug bzw. aus 55—75 Proz. Cu, 40—15 Proz. Pb neben 5—10 Proz. Sn (nicht oxydierend auf 100 bis 200° vorerhitzen).

Aus den Jahren 1940/41 sind wiederum die allgemeinen und technischen Fortschrittsberichte[45]) von Carpenter[46]), Hummel[47]), Wretblad[48]), Rollfinke[49]), Gaudenzi[50]), Trifonoff[51]), Jones[52]), Engel[53]), Wulff[54]), Seelig[55]), Paolini[56]) und Koehler[57]) zu nennen, in denen die ständig steigende Bedeutung der Pulvermetallurgie in das rechte Licht gerückt wird. Ein Beitrag von Muchatschew[58]) hat die Herstellung von Metallfiltern durch Pressen von Metallpulvern mit oder ohne Zusatz von Zuckersyrup und anschließendes viertelstündiges Glühen zum Gegenstand (Ni = 40—50 at, 850—950°; Messing = 15 bis 30 at, 800—850°; Cu = 20—30 at, 850—900°; Pb = 2,5—3 at, 300°). Patch[59]) erörtert die Unterschiede in den Festigkeitseigenschaften der Sinter- und der Gußwerkstücke unter besonderer Berücksichtigung der Maßabweichungen und der Herstellungskosten. Auf die wissenschaftlichen Probleme der Pulvermetallurgie geht insbesondere Báno[60]) ein. Goetzel[61]) widmet u.a. dem Gefüge von gesinterten oder warm verpreßten Werkstoffen aus Cu-Pulvern einige Ausführungen. Friedmann und Demissowa[62]) haben Preßaluminium (Druck 30000 kg/cm², Vakuum, 650 bzw. 625—635°) aus gewöhnlichem technischem sowie aus eisenhaltigem (0,77—0,96 Proz.) Aluminiumpulver (Körnungen 0,02—0,2 bzw. 0,06 bis 0,35 mm) hergestellt, wobei ersteres bei 400, 500 und 600° während 30 Minuten und letzteres entweder gar nicht oder bei 400° vorgeglüht wurde. Diese Vorbehandlung beseitigt die Reckung und erhöht die

[45]) Techn. Bl., Wschr. Dtsch. Bergwerks-Ztg. **31**, 112 (1941).

[46]) Quart. Colorado School Mines **35**, Nr. 4/5 (1940).

[47]) Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **19**, 979 (1940).

[48]) Tekn. Tidskr. **70**, 357 (1940).

[49]) Z. Ver. Dtsch. Ing. **84**, 953 (1940).

[50]) Alluminio **9**, 211 (1940).

[51]) Chem. u. Ind. **19**, 19 (1940) = C **1941** II, 1441.

[52]) U. a. über Strangpressen von Rohren usw., Metal Ind. (London) **57**, 27 (1940).

[53]) Mitt. Forsch.-Inst. Edelmetalle Staatl. Höhere Fachschule Schwäbisch-Gmünd **1941**, 20.

[54]) Metal Progr. **38**, 665, 770 (1940).

[56]) Corriere Ceramisti **22**, 5 (1941).

[55]) Metals and Alloys **12**, 744 (1940).

[57]) Demag-Nachr. **14**, 29 (1940): u. a. Presskö-Lagerwerkstoff.

[58]) Z. chem. Ind. (russ.) **17**, Nr. 7, 47 (1940) = C **1941** II, 243.

[59]) Iron Age **146**, Nr. 25, 31 (1940).

[60]) Metallurgia (Manchester) **23**, 51 (1940).

[61]) Heat Treat. Forg **27**, 30 (1941); Metal Ind. (London) **57**, 306, 334 (1940).

[62]) Nachr. Metallind. (russ.) **20**, Nr. 11/12, 71 (1940) = C **1941** II, 1901.

Homogenität, läßt aber leider auch die Sprödigkeit wachsen. Gertler und Stein (USAP. 2206395/1938) gelangen dadurch zu walzbarem Chrom, Titan usw., daß sie die gepreßten Pulver in einer luftdichten Umhüllung (Stahl) oder in inerter Umgebung oder im Vakuum so lange erhitzen, bis ein weicher duktiler Werkstoff entstanden ist; nach Abkühlung und Erneuerung der Umhüllung wird auf Verarbeitungstemperatur gebracht und dann spanlos verformt. Jones (USAP. 2215723/1938) füllt Edelmetallpulver in einen Behälter (mindestens die nahe den Wänden liegenden Anteile müssen durch ein 400-Maschensieb gehen), formt bei möglichst geringem Druck (0,5 at/Quadratzoll) und sintert bei etwa 800°. Der fertige Körper hat 15—60 Proz. Porenvolumen, erscheint jedoch an der Oberfläche völlig dicht. Die General Electric Co. Ltd. (Price, Williams: Brit. P. 517442, 521012/1938), hat sich die Bearbeitung gesinterter W—Ni—Cu-Legierungen (Dichte mindestens 15) durch Hämmern, Schmieden oder Walzen bei 300° bis höchstens 500° und entsprechende Legierungen mit Ni-Zusatz schützen lassen. Gilbert (Brit. P. 517773/1938, Austral. P. 23416/1935) steigert die Korrosionsbeständigkeit von gesinterten Lagermetallen durch Zusatz chromsaurer Salze (98—100 Teile Cd, 0,5—5 Teile Ni, 1—5 Proz. Co-Chromat). Beim Herstellen von Sinterkörpern aus Al oder seinen Legierungen überzieht die Degussa[63]) (Franz. P. 856411, 856598/1939) das Pulver vorher galvanisch mit Cu, Sn, Zn, Fe usw. oder fügt Lötlegierungen (z. B. 30 Pb, 30 Sn, 25 Zn, 15 Cd) bzw. oxydhautlösende Karbonate, Borate, Phosphate usw. bei. Das reduzierende Sintern erfolgt bei etwa 500°. Die General Motors Corp.[64]) (Hildabolt, Shaw: USAP. 2214104/1938) erzielt poröse Metallmassen für Lager oder reibende Teile durch Sintern von graphitischem Eisen (70 Fe, 2 Graphit) mit weichen, eisenunlöslichen Metallen (20 Pb oder Cd, Bi). Kupferpulver wird nach Mitteilung der General Metals Powder Co. (Fisher: USAP. 2216167/1936) elektrolytisch an in Serie geschalteten, dicht benachbarten, vibrierenden Elektroden aus Kupfervitriollösung abgeschieden, wobei die Stromrichtung alle 5—25 Minuten wechselt. Das Hineindiffundieren beim Sintern unterstützt die General Motors Corp. (Koehring: Can. P. 390025/1938, siehe oben, Kurts: USAP. 2192792/1938) dadurch, daß sie den aus dem Grundmetallpulver (Cu) gesinterten Körper in ein Flußmittelbad und dann in die Schmelze des zweiten Metalls (Sn) eintaucht. Um Lagerbronze in Pulverform auf Eisenband aufzusintern, wird letzteres zuvor mit einer dünnen Pb-Schicht überzogen (General Motors Corp., Koehring, Hildabolt: Can. P. 389889/1939). Die Glidden Co. (Drapeau, Klinker: USAP. 2216769, 2216770/1937) vermeidet ein vorzeitiges Sintern bei zu niedriger Temperatur durch Überzüge aus amorpher Kohle (Cu mit 0,1 bis 0,25 Proz. C), die sich z. B. beim Reduzieren von Kupfer(I)-Oxyd nach Zusatz von 1 Proz. Schmieröl in einer Trommel mit Kokereigas bei ungefähr 315° ergeben (nachfolgendes Zerkleinern in einer Schlagmühle bis etwa 0,0044 mm Körnung bei 90 Proz. Ausbringen). Das Stückbarmachen von Pulvern aus hochschmelzenden Metallen oder dergleichen wird erleichtert, wenn die Pulver ohne Pressung, jedoch unter Zentrifugieren und Zusatz von etwas Ti oder Ti C einer ersten und nach Abkühlung einer zweiten, stärkeren Glühung unterworfen werden (Spladis Soc. pour l'applic. d'inventions scientif., Schweiz. P. 204922/1938). Eine besonders innige Verbindung der Teilchen beim Sintern bewirkt Schattaneck (DRP. Zweigstelle Österreich 160009/1934) durch 10—25minutliches Innehalten von Sintertemperaturen, die nur 5—25° unter den Schmelzpunkten liegen (spätere Vergütungstemperatur ungefähr 100° niedriger). Junker und Leitgebel (Franz. P. 859148/1939; Belg. P. 436041/1939) zerkleinern Metalle (besonders Al) bei Brüchigkeitstemperaturen und arbeiten in dieser Weise auch Folienabfälle aus Gemischen usw. auf Vogt. (DRP. 705768/1937) unterzieht die Metallpulver einer Vorsinterung, damit porös bildsame Körner von 0,5 bis 1,5 mm Durchmesser entstehen. Die Hardy Metallurgical Co. (Hardy: USAP. 2228600/1938) verfestigt die zunächst erzielten Pulverbrikette durch Diffusionsschweißung (Wirbelströme, Frequenz mindestens 50000 je Sekunde). Ein Verfahren der American Electro Metal Corp. (Schwarzkopf: USAP. 2205865/1939, 2225424/1940) bezieht sich vor allem auf die Strangpressung von Stahl-Legierungs-Pulver und die örtliche Erhitzung. Im USAP. 2229330/1937 legt die Chrysler Corp. (Langhammer, Calkins) Maschinensiebfeinheiten von Fe- und (10 Proz.) Cu-Pulver für Herstellung von Lagermetallen fest. Die Association des Ouvriers en Instruments de Précision (Franz. P. 853112/1939) oxydiert Eisen oder sonstige ferromagnetische Metalle zunächst weitgehend, ehe sie zu Metallpulver reduziert. Chiechio (Franz. P. 864945/1940) sintert verflochtene Eisendrähtchen mit sehr feinem Cu-Pulver und Natriumsilikat.

Auch im Berichtsjahr 1941/42 hält die Flut von allgemeinen und technischen Veröffentlichungen über Pulvermetallurgie bzw. Metallkeramik an; genannt seien die Beiträge von Dawihl[65]), Unckel[66]), Skaupy[67]), Lüpfert[68]), Herenguel[69]), Tama[70]), Vanderheyden[71]), Reinhart[72]), Greenwood[73]), Seelig[74]), Comstock[75]), Patch[76]) sowie Balke[77]). Im Anschluß an frühere Untersuchungen hat Hüttig[78]) einen sehr wichtigen Beitrag über die Frittungsvorgänge in Pulvern beigesteuert, die das Wesen der Metall- bzw. Oxydkeramik bedingen. Auch die Versuche über Feinstmahlung von Metallen (Al-Folie) in Schwingmühlen, die Olbrich[79]) durchgeführt hat, sind recht beachtenswert. Die Aktiebolaget Hammarbylampan (Belg. P. 439735/1940) beansprucht ein Verfahren, das durch Benutzung von Graphitformen, auf die Zentrifugalkräfte wirken, gekenn-

[63]) Degussa und Truthe, Brit. P. 510320/1938, Abschleudern von Metallschmelzen auf sich schnell drehenden Scheiben.

[64]) (Davis): USAP. 2220641/1936 Metallfilterelement aus Ni—Cu- oder Cu—Sn-Pulver.

[65]) Stahl u. Eisen **61**, 909 (1940).

[66]) Tekn. Tidskr. **71**, Nr. 20, Bergsv. 53 (1941); Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **21**, 531 (1942).

[67]) Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **21**, 64 (1942).

[68]) Feinmech. u. Präzis. **50**, 21, 49 (1942).

[69]) Usine **51**, Nr. 8, 35 (1942).

[70]) Ind. meccan. **23**, 323, 409 (1941).

[71]) Techn.-wetensch. Tijdschr. **11**, 145 (1942).

[72]) Keram. Rdsch. **50**, 221 (1942).

[73]) Metal Ind. (London) **58**, 402 (1941).

[74]) Metal Ind. (London) **58**, 182 (1941).

[75]) Heat Treat. Forg. **27**, 131 (1941).

[76]) Metal Ind. (London) **58**, 212 (1941).

[77]) Iron Age **147**, Nr. 16, 23 (1941).

[78]) Kolloid-Z. **97**, 281 (1941); **98**, 6, 263 (1942); **99**, 262 (1942).

[79]) Z. Ver. Dtsch. Ing., Beih. Verfahrenstechn. **1942**, 23.

zeichnet ist. Vogt (Klotz: USAP. 2239800/1939) geht von Schwammeisen aus, aus dem er z. B. poröse Buchsen (D = etwa 5, Porenvolumen etwa 33 Proz.) formt, die er im Vakuum mit einer gesättigten wässerigen Eisenvitriollösung tränkt; nach sofortiger Trocknung wird bei etwa 1050° 30 Minuten hindurch reduzierend gesintert (Zunahme von D nur um ungefähr 0,45 Proz., Festigkeit dagegen das 2,5fache). Das DRP. 712702/1939; Ital. P. 380939/1940 von Mantigassa hat Lagerschalen aus Cu—Pb—Sn-Pulver, das USAP. 2239134/1940 von Wellman Reibungskupplungen bzw. Bremsbeläge durch Cu-Sinterung und das Schwed. P. 101993/1937 Dynamobürsten auf Grundlage von Bronze- oder Cu-Pulvern zum Gegenstand. Backa (DRP. 706594/1937) schlägt vor, die zu verarbeitenden Metalle oder Legierungen im Wasserstoff—Sauerstoff-Gebläse zu schmelzen bzw. zu zerstäuben (H_2-Atmosphäre, dann Preßluftstrom) und mit großer Geschwindigkeit in Kühlflüssigkeiten einzuführen (Wasser mit Formaldehyd). Das Füllen der Sinterformen mit dem Metallpulver geschieht zweckmäßig bei Unterdruck, während gleichzeitig Erschütterungen ausgelöst werden (Hardy Metallurgic Corp., USAP. 2198612/1937). Lohmann (DRP. 714164/1939) wendet metallkeramische Verfahren auf Herstellung von Zahnprothesen an. Die Chrysler Corp. (Wills: USAP. 2177853/1938) erleichtert die Preßsinterung von Lagermetallen durch Zugabe von 0,25—1 Proz. feingemahlenem, entwässertem Vermiculit (z. B. 25 Cu + 73,5 Fe + 0,5 Verm. + 1 Borsäure, Stearinsäure, Kalkstearat oder dergleichen). Die Degussa (Brit. P. 523318/1938) preßt staubfreies Metallpulver unter so geringem Druck, daß die eingeschlossenen Gase bei der Weiterverarbeitung entweichen können. Daeves (DRP. 717881/1936) zerkleinert die Ausgangsmetalle so weitgehend, daß ihre Imprägnierung mit zusätzlichen Stoffen durch Diffusionsbehandlung möglich ist. Die Robert Bosch G. m. b. H.[80]) (Franz. P. 868451/1940) baut permanente Magnete aus gepulverten Fe—Ni—Al—Co—Cu-Legierungen mit Bindemitteln der gleichen Zusammensetzung auf (Al jedoch als Ferroaluminium mit 45 Proz. Al); Plantron (Franz. P. 869559/1940) bevorzugt magnetisierbares Eisenpulver mit organischen oder anorganischen Bindemitteln. Eine Beschleunigung des Sinterns von Metallpulvern erreicht die Kohle- und Eisenforschungs G. m. b. H. (Schweiz. P. 217550/1940, Bischof: Schwed. P. 104543/1940) durch Ultraschallwellen. Zinkstaub läßt sich, wie die I. G. Farbenindustrie A. G.[81]) und Siemens & Halske A. G. fanden (Ital. P. 387923/1941) dadurch elektrolytisch erzielen, daß in der Nähe der Kathode für turbulente Wirbel gesorgt wird. Die Hardy Metall Co. (Goetzel: USAP. 2235835, 2247370/1938) gibt ein Verfahren an, um die Sintertemperaturen von Metallpulvern zu messen und zu überwachen (Frequenzänderung von Induktionsströmen).

Auch aus den Berichtsjahren 1943 bzw. der 1. Hälfte 1944 liegen zahlreiche Beiträge bzw. Referate über Metallkeramik[82]) bzw. Pulvermetallurgie bzw. Sintermetallkunde[83]) vor[84]). Beim Drucksintern von Eisenpulver führt nach Schwarzkopf und Goetzel[85]) die Vereinigung von hohen Drucken mit relativ niedrigen Temperaturen, aber auch das umgekehrte Vorgehen zu dichten Werkstoffen, wenngleich ersteres Verfahren vorzuziehen ist. Matrizen aus Schnellarbeitsstählen sind bis 800/700° bzw. solche aus Metall schlechthin bis 800° bei Drucken über 10 t je Quadratzoll und mehr brauchbar. Graphitformen kommen oberhalb 800° in Frage, vertragen jedoch nur Drucke von 2—3 t je Quadratzoll. Giolitti[86]) verbreitet sich über die Gewinnung von Eisenpulver als Nebenprodukt der Bauxitreinigung, Grunberg[87]) über Pressen von Zink—Werkstoffen, Brooker[88]) über die hervorragenden Eigenschaften von (Ag—Ni—Sinterwerkstoff) Elkonite-Relaiskontakten und Hummel[89]) über Sintermetalle auf Eisengrundlage besonders für Lager. Hüttig und Hennig[90]) haben eine Arbeit über die Verfolgung des Frittungslaufs in Bleipulver an Hand dilatometrischer Beobachtungen erscheinen lassen. Holm[91]) berichtet aus der Physik der Sintermetallkontakte und Wiemer[92]) über Eisenpulverherstellung in USA. sowie England. Der Sintermetallurgie sind in ihrer Anwendung für das Herstellen eiserner Ölpumpengetriebe durch die Größe und Form der Preßlinge bzw. die verhältnismäßig geringe Festigkeit des gesinterten Metalls gewisse Grenzen gezogen[93]). Perry[94]) erörtert die Eignung profilierter Teile aus Eisen-Graphitpulver (unter Umständen Zusatz von Ni, W oder Cr; Preßdruck bis 100 t je Quadratzoll) nach dem Sintern bei 1100°, die immerhin Festigkeiten bis zu 130 t je Quadratzoll erreichen. Die wichtige Buchveröffentlichung von Kieffer und Hotop, Pulvermetallurgie und Sinterwerkstoffe, Berlin 1943 (493 S.), sei besonders genannt. Rau (Schweiz. P. 219210/1940) bevorzugt grundsätzlich solche Pulvergemische (Cu/Ag mit W/Mo für Kontakte) beim Pressen, die günstigste mechanische wie elektrische Werte aufweisen. Die Robert Bosch G. m. b. H. gibt dem ferromagnetischen Pulver (für Dauermagnete) vor dem Pressen und Sintern metallische Bindemittel (Ni—Al—Co—Fe-Legierung) zu (Ital. P. 384153/1940), erzielt Stromwanderstege aus porös-gesinterten Metallmassen mit Laufflächen aus Fe-Graphitpulver (Durst: DRP. 735871/1940) und verteilt die Schmelze von Fe—Al—Ni-Spänen mittels rotierender Scheiben zu Magnetpulver (Belg. P. 448517/1942). Vogt (Franz. P. 871323/1941) reduziert von nichtmagnetischen Stoffen befreiten Hammerschlag oder Walz-

---

[80]) Ital. P. 385508/1940 betrifft einen Kontaktsinterkörper aus W—Pt-Pulver.

[81]) Vgl. ferner Ital. P. 378090/1939 über Fe—Ni-Legierungen.

[82]) Skaupy, Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **21**, 597 (1942).

[83]) Kohlmeyer, Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **21**, 102 (1942).

[84]) Chem. Age **44**, 255 (1941); Mét. Corrosion-Usure **17** (18), 62 (1941); Gieterij **16**, 126 (1942); Metal Ind. (London) **58**, 491 (1941); **60**, 70, 112, 188 (1942); **61**, 265 (1942); Iron Coal Trades Rev. **146**, 497 (1943); Trans. North East Coast Inst. Engr. Shipbuilders **59**, 139 (1943); Chem. Industries **49**, 68 (1941); Giorn. Chimici **35**, 224 (1941); Chem. Technology **16**, 89, 102 (1943) = C **1944** I, 241; Iron Age **149**, Nr. 7, 46 (1942); Automobile Engr. **33**, 415 (1943) = C **1944** I, 1219.

[85]) Iron Age **148**, Nr. 10, 37 (1941).

[86]) Metal Progr. **39**, 333 (1941).

[87]) Métallurgie Instruct. mécan. **75**, Nr. 1, 3 (1943).

[88]) Electr. Rev. **130**, 651 (1942).

[89]) Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **22**, 206 (1943).

[90]) Z. anorg. allg. Chem. **251**, 260 (1943).

[91]) Kolloid-Z. **104**, 231 (1943).

[92]) Stahl u. Eisen **63**, 30 (1943).

[93]) Machinery (London) **61**, 203 (1942); siehe auch C **1943** II, 1314.

[94]) Aircraft Engng. **15**, 305 (1943).

sinter und läßt in einer CO-Atmosphäre abkühlen. Sattler (DRP. 728165/1936) erzielt graphithaltige Metallkörper von guten Laufeigenschaften durch gleichzeitiges Pressen und Erhitzen von Formkörpern aus Graphit und Metallen oder Legierungen (Abkühlung in der Form unter Preßdruck). Ein wohl mehr für Erze gedachtes Verfahren der I. G. Farbenindustrie A. G. (Franz. P. 875327/1941, Belg. P. 442780/1941) will die Ausgangspulver mit Bindemitteln zu erbsen- bis nußgroßen Kugeln formen, dann oberflächlich mit festem, feinpulvrigem Brennstoff überziehen und schließlich sintern. Die Aktiebolaget Hammarbylampan sintert unter Zentrifugieren (Axberg: Schwed. P. 105213/1940) oder Vibrieren (Schwed. P. 106180/1940, 106696/1941). Seitens der General Motors Corp. liegt eine Reihe von Patenten vor, die sich auf poriges Cu—Ni-Lagermetall, das durch Eintauchen in eine heiße flüssige Mischung aus Graphit und Bindemittel imprägniert ist (Koehring: Can. P. 399182/1939), auf Sintern in metallischen Dauerformen aus Chromnickelstahl (35 Proz. Ni + 15 Proz. Cr) oder aus verchromten Metall mit Oberflächenschicht aus Chromoxyd (Koehring: USAP. 2217802/1939), auf Vorpressen zu dünnen Platten (Kurtz: USAP. 2219423/1938), auf Eisenpulver aus geschmolzenem, bis unter 0,05 Proz. C entkohltem, dann geröstetem, gemahlenem und reduziertem Stahlschrott (Mann: USAP. 2237867/1940), auf Sintern unter Verwendung von Metallbändern (Marvin: USAP. 2241095/1940), auf Verbundmetalle mit porösen Zwischenschichten aus gesintertem Metallpulver (Koehring, Shaw: USAP. 2251410/1939) sowie endlich auf Stahlbänder beziehen, auf die Metallpulver nicht oxydierend aufgesintert ist (Marvin: USAP. 2241094/1939). Die Oxides Inc. (Ferguson: USAP. 2209964/1938) zerstäubt z. B. erheblich über seinen Schmelzpunkt erhitztes Blei in Richtung eines gleichgerichteten Gasstromes zwecks Pulvererzeugung. Patente der Siemens & Halske A. G. betreffen Zinkstaub, dessen Reaktionsfähigkeit durch gleichzeitiges elektrolytisches Niederschlagen von Pb, Sb, Bi, Hg oder Ag bzw. durch Zusatz alkalischer Bleihydroxydlösung verringert ist (Passer, Hänsel, Meissl: DRP. 704662/1937), 735221/1937) und elektrische Kontakte aus porösen Sinterkörpern mit z. B. kupfergefüllten Poren sowie zu oberst abgebeizten Schichten (Scholz: DRP. 689372, 737713/1936). Pomiés (Franz. P. 879832/1941) beschreibt einen elektrischen Heizwiderstand aus Ton, Flußmitteln und Eisenpulver (Druckerhitzung), Tietig (USAP. 2244436/1939) einen elektrischen Kontakt aus porös gesintertem Metallpulver und Schmiermittel in den Poren, Rietveld (DRP. 736323/1938) gesinterte Formkörper, bei deren Herstellung die Ausgangspulver als Pasten oder Aufschlämmungen in die Formen eingeschleudert werden und die Fides G. m. b. H. (Belg. P. 446172/1942) Sinterkörper aus Tonerde—Eisen-Pulver (2 Stufen = 900 und 1500°). Pontelli (Ital. P. 393686/1941) scheidet Pulver elektrolytisch an einer sich drehenden, waagerecht gelagerten Trommel ab, die teilweise in die Badflüssigkeit eintaucht und im freien Teil mit Schabern oder Bürsten ausgerüstet ist. Die Johnson, Matthey & Co. Ltd. (Powell: USAP. 2254976/1938) fällt zwecks Pulverherstellung füllstoffhaltige Metallösungen, reduziert und entfernt dann den Füllstoff. Die Deutsche Edelstahlwerke A. G. (Schwarzkopf: Schwed. P. 106354/1937) mischt Pulver von W, Mo oder Ta mit Graphit sowie mit Cu, Ag, Au, Al, Pt, Pb, Sn, Fe, Ni oder dergleichen, sintert, preßt später (5000 bis 15000 kg/qcm) und erhitzt gerade bis zum Plastischwerden (Strangpresse). Small (USAP. 2254549/1938) sintert pulverförmige Mischungen aus Schwermetall, Metallhydrid sowie einem eutektischen Gemisch aus Bindemetall und der Metallkomponente des Hydrids. Von der Degussa rühren her: Schweiz. P. 226967/1942, das die Preßlinge schnell so hoch über den Schmelzpunkt erhitzt, daß nur Sinterung eintritt, Franz. P. 881982/1942, das für dieses Erhitzen den elektrischen Lichtbogen, inerte Umgebung oder Vakuum empfiehlt, sowie Franz. P. 883407/1942 über rostbeständige Lager aus Eisenpulver und Bleioxyd im Verhältnis 100 zu 1—15. Dürrwächter (Franz. P. 881871, 883115, 883116/1942; s. a. Schweiz. P. 226564/1942) schildert die Fabrikation elektrischer Kontaktkörper aus Ag-Pulver und Kolloidgraphit (bis 50 Proz. des Ag auch als Pt, Pd, Cu, Ni usw.). Einige Patente der Ringsdorff-Werke K. G. (Schröter: DRP. 742090/1943; Ital. P. 396574/1942) haben Stampfkontakte aus Eisenpulver und Kohlebürsten mit 3—20 Vol.-Proz. Eisenpulverzusatz zum Gegenstand. Nach Kalling (Belg. P. 448447/1942) bestehen magnetische Massekerne zweckmäßig aus Gußeisenpulver. Bei der Herstellung von Metallpulvern geht die Deutsche Pulvermetallurg. Ges. (Belg. P. 448226/1942) in der Weise vor, daß sie einen über den Schmelzpunkt erhitzten Metallstrahl abkühlt und dann die zähflüssige Schmelze verdüst. Die Deutsche Waffen- und Munitionsfabriken A. G. beansprucht (Dönnges: DRP. 741600/1942) die Verwendung solchen Paraffins als Tränkemittel für metallkeramische Körper, das Oxydationsprodukte (Fettsäuren) enthält, und verweist im Franz. P. 881065/1942 auf die Herstellung von Maschinenteilen aus metallischen Sinterpulvern. Die Karl Schmidt G. m. b. H. (Sterner-Rainer: DRP. 742850/1938) erzielt Aluminium-Lagermetall durch Strangpressen eines Gemisches aus Graphit mit Aluminium- bzw. Al-Legierungs-Spänen nach Erhitzen auf etwa 600°. Die Metallgesellschaft A.G. (Franz. P. 884183/1942) füllt Metallpulver in Rohre, die dann profiliert und gesintert werden (Flugzeugteile, Gleitflächenlager); gemeinsam mit der Pulvermetallurgie G. m. b. H. beschreibt sie die Erzeugung von Fe-Pulvern bestimmter Porosität aus Oxydpulver unter teilweiser Vorreduktion zu Metall mit folgender mechanischer Zwischenbearbeitung (Siecke: DRP. 744820/1940). Die Benda-Lutz G. m. b. H. (Lutz: DRP. 744048/1941) entfettet Aluminium- oder Magnesiumpulver durch schnelles Vorbeiführen an Wärmequellen mit sofortigem Abkühlen. Aus Eisenkarbonyl gelangten Holtz und d'Exarque (Ital. P. 396515/1942) in Reaktionskammern in neutraler oder reduzierender Atmosphäre zu kleinstkugeligem Eisenpulver.

Zum Schluß mag noch erwähnt sein, daß die Patente und Arbeiten über sintermetallurgische Auftragung von Diamantpulver auf Werkzeuge (z. B. Holl. P. 54328/1940, USAP. 2228871/1939 usw.) hier nicht berücksichtigt worden sind.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dozent Dr. F. Horst Müller, Leipzig. Für die Anzeigen verantwortlich: Walter Altkukatz, Eichwalde-Schulzendorf, Kreis Teltow-Berlin. — Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32. Fernruf: Dresden 31001. — Buchdruckerei Albert Hille, Dresden N 6. — Pl. 5.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Prof. Dr. Hans Erbring, München 13, Franz-Joseph-Str. 31

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

Oktober 1944

Stellv. Vorsitzender: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden-A. 24, Altenzeller Straße 31

Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32

Schriftführer: Prof. Dr. H. Erbring, Institut für Kunstfaserforschung an der Technischen Hochschule München 13, Franz-Joseph-Str. 31

Mitglied der Kolloid-Gesellschaft kann jede für Kolloidwissenschaft interessierte Person oder Firma werden, gegen deren Wahl nach zweimonatiger Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift kein Einspruch erhoben wird.

Um Mitglied zu werden teilt man dem Schriftführer der Kolloid-Gesellschaft, Herrn Prof. Dr. Hans Erbring, München 13, Franz-Joseph-Str. 31, diese Absicht unter Nennung zweier befürwortender Mitglieder der Gesellschaft mit. Sind solche Mitglieder nicht bekannt, so setze man sich unter näherer Personenangabe ebenfalls mit dem Schriftführer in Verbindung, der weiteres veranlassen wird.

Die Mitgliedsbeiträge betragen für physische Personen 3 RM (für immatrikulierte Studenten und akademische Assistenten ohne feste Anstellung 1,50 RM), für juristische Personen (Firmen und Institute) 10 RM.

Zweck der Kolloid-Gesellschaft ist die Pflege der reinen und angewandten Kolloidwissenschaft und ihrer Nachbargebiete, sowie die Pflege und Förderung der persönlichen Beziehungen zwischen ihren Vertretern.

Neu-Anmeldungen

Durch H. Erbring und W. Scheele:

Krüger, Dr. H. E., Institut für Zellwollforschung, z. Z. Ahlbeck, Dünenstraße 39.

Tagesnachrichten

Berlin. Prof. Dr. W. Rimarski, Präsident der Chemisch-Technischen Reichsanstalt, wurde am 17. Juli 1944 70 Jahre alt. Er erhielt aus diesem Anlaß die Goethe-Medaille für Kunst und Wissenschaft.

Bonn. Dr. Werner Wiebe wurde zum Dozenten für Physik an der Universität Bonn ernannt.

Düsseldorf. Prof. Dr. phil., Dr.-Ing. e. h. Friedr. Koerber, Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Eisenforschung, ist verstorben.

Freiberg/Sa. Dr. phil. habil. F. Lihl, wissenschaftlicher Assistent an der Bergakademie Freiberg, wurde zum Dozenten für theoretische Metallkunde, einschließlich Metallphysik und Röntgenkunde, ernannt.

Freiburg i. Br. Dr. Ernst Plötze, Dozent für Experimentalphysik an der Universität Freiburg i. Br., wurde zum apl. Prof. ernannt.

Dr. Kurt Sommermeyer, Dozent für Physik an der Universität Freiburg i. Br., wurde zum apl. Prof. ernannt.

Göttingen. Medizinalrat Dr. Theodor Lochte, em. o. Prof. für gerichtliche Medizin, vollendete am 9. Oktober 1944 sein 80. Lebensjahr.

Dr. phil., Dr.-Ing. e. h., Dr. phys. e. h. Robert Wichard Pohl, o. Prof. für Experimentalphysik und Direktor des I. Physikalischen Universitäts-Instituts Göttingen, vollendete am 10. August 1944 sein 60. Lebensjahr.

Dr. habil. Ewald Wicke, wissenschaftlicher Assistent am Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen, wurde zum Dozenten für physikalische Chemie ernannt.

! *Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung* !

Prof. Dr. phil., Dr. med. h. c., Dr.-Ing. e. h. A. Windaus, Direktor des Allgemeinen Chemischen Instituts der Universität Göttingen, wurde auf seinen Wunsch von den amtlichen Verpflichtungen entbunden.

Graz. Dr. K. W. Kohlrausch, o. Prof. für Physik an der Universität Graz, vollendete kürzlich sein 60. Lebensjahr.

Greifswald. Dr. Rudolf Schulze, bisher Universität Berlin, wurde zum Dozenten für Strahlenphysik an der Universität Greifswald ernannt.

Halle/Saale. Dr. Wilh. Maier wurde zum Dozenten für Physik an der Universität Halle ernannt.

Dr. phil. Ferdinand von Wolff, em. o. Prof. für Mineralogie und Petrographie, vollendete am 13. September 1944 sein 70. Lebensjahr.

Hannover. Dozent Dr.-Ing. Lothar Collatz wurde zum o. Prof. für reine und angewandte Mathematik an der Technischen Hochschule Hannover ernannt.

Heidelberg. Prof. Dr. Richard Kuhn, Leiter des Kaiser-Wilhelm-Instituts für medizinische Forschung in Heidelberg, erhielt den Behring-Preis der Universität Marburg.

Jena. Dr. Heinz Raether, Dozent für Physik an der Universität Jena, wurde zum apl. Prof. ernannt.

Dr. phil. Adolf Sieverts, em. o. Prof. für anorganische und physikalische Chemie, vollendete am 7. Oktober 1944 sein 70. Lebensjahr.

Karlsruhe. Dozent Dr. Skrabal, Assistent am Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe, fiel am 8. September 1944.

Marburg. Dr. Wilh. Jost, früher a. o. Prof. für angewandte physikalische Chemie an der Universität Leipzig, der kürzlich als a. o. Prof. an die Universität Marburg unter Übertragung des Lehrstuhls für physikalische Chemie berufen wurde, wurde nunmehr zum o. Prof. ernannt.

München. Dr. Eberhard Hopf, o. Prof. der Mathematik an der Universität Leipzig, wurde in gleicher Eigenschaft an die Universität München berufen.

Dr.-Ing. Erich Kadmar, Dozent für chemische Technologie der Öle und Fette an der Technischen Hochschule, wurde zum apl. Prof. ernannt.

Dr. Hartmut Lagally wurde zum Dozenten für anorganische und analytische Chemie an der Technischen Hochschule München ernannt.

Geh. Reg.-Rat Dr. phil. Wilhelm Manchot, em. o. Prof. für anorganische und allgemeine Chemie, vollendete am 5. August 1944 sein 75. Lebensjahr.

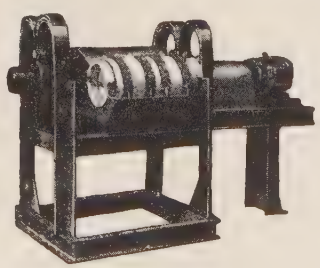
Dr. habil. Robert Purrmann, wissenschaftlicher Assistent am Chemischen Laboratorium der Universität München, wurde zum Dozenten für das Fach organische Chemie ernannt.

Radebeul/Dresden. Dr. C. H. von Hoessle, Chemiker i. R. der Chemischen Fabrik von Heyden A. G., Radebeul bei Dresden, vollendete am 25. September sein 75. Lebensjahr. Er hat alle therapeutisch wichtigen Präparate des genannten Unternehmens ausgearbeitet und war damit einer der ersten technischen Kolloidchemiker.

Tübingen. Reg.-Rat Dozent Dr. Heinz Verleger wurde zum a. o. Prof. an der Universität Tübingen ernannt.

Wien. Dr. Hans Hornich, Dozent für Mathematik an der Universität Wien, wurde zum apl. Prof. ernannt.

6-Ltr.-Schwingmühle



DRP. und Ausl.Pat.

Noch feiner mahlen! – Bis 1/1000 mm

Viele Mahlgüter werden veredelt, wenn man sie noch feiner mahlt als bisher, wodurch auch die Endprodukte gewinnen. Bis 1/1000 mm (also in nicht mehr fühlbare Feinheiten) zerkleinert die Schwingmühle „Vibratom" mineralische Rohstoffe und chemische Erzeugnisse. Eine Umwälzung auf dem Gebiete der Feinstzerkleinerung. Von vielen Betrieben eingesetzt zur Gütesteigerung ihrer Erzeugnisse

Aufklärende Druckschriften durch die

SIEBTECHNIK
GMBH · MÜLHEIM-RUHR

Kürzlich erschien:

KURZE EINFÜHRUNG IN DIE KOLLOIDCHEMIE
unter besonderer Berücksichtigung der anorganischen Kolloide

Von **Professor Dr. A. LOTTERMOSER**, Dresden

VIII, 223 Seiten, mit 66 Abbildungen. (1944) RM 9.—, geb. RM 10.—

Einer der ältesten Kolloidchemiker, A. Lottermoser, der frühere Direktor des Kolloidchemischen Instituts an der Technischen Hochschule in Dresden und Ehrenmitglied der Kolloid-Gesellschaft, legt mit diesem Werk, das aus der Vorlesung zur Einführung in die Kolloidwissenschaft für Studierende der Chemie und Naturwissenschaften entstanden ist, seine großen Erfahrungen nieder. — Unter besonderer Betonung der anorganischen Kolloide wurden vor allem die allgemeinen Eigenschaften eingehend dargestellt. Dem Charakter einer Einführung entsprechend beschränkte sich dagegen die Beschreibung der Meßmethoden auf die gebräuchlichsten, während die weniger benutzten in ihrem quantitativen Zusammenhange in großen Zügen umrissen wurden. Von den Darstellungsmethoden kolloider Lösungen wurden die wichtigsten ausgewählt und ausführlicher beschrieben. — Seinen Zweck, für das ganze Gebiet der Kolloidchemie Verständnis zu wecken und neue Freunde für diese Wissenschaft zu gewinnen, wird das kleine Werk zweifellos erfüllen.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG